



Università degli Studi di Pisa

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica

TESI DI LAUREA SPECIALISTICA

Meccanismi che controllano la velocità di cementazione per il sistema Cu-Zn

Laureanda:
Irene Morotti

Relatore:
Prof. Ing. Nicolaos Vatistas

Controrelatore:
Prof. Ing. Luigi Petarca

Anno Accademico 2012–2013

Volere è potere.

— *Oscar Wilde*

RINGRAZIAMENTI

Un ringraziamento particolare va al Professor Vatistas, che è sempre stato presente sia durante il lavoro sperimentale che durante la successiva analisi dei dati, con grande disponibilità e professionalità.

Ringrazio Mamma e Papà che mi hanno permesso di arrivare fino a questo traguardo, supportandomi e sopportandomi nei momenti lieti e nei momenti meno lieti. Sono diventata ingegnere grazie a voi!

Grazie a mia sorella Genni, a mio cognato Mirko e a Diego, il mio mitico Nipotino.

E che dire di Filippo, grazie di esserci sempre stato, prima di tutto come compagno ed anche come amico, grazie del supporto tecnico e non solo! Vediamo ora cosa combineremo come coppia di Ingegneri...

Grazie a tutti gli amici con cui ho trascorso bellissimi momenti in questi ultimi due anni, Daniele e Diana in particolare.

Ed infine, grazie anche a Nonna Dina, che da lassù mi ha sempre dato una mano.

Dedicato a chi ci ha creduto insieme a me.

INDICE

I	Obbiettivo della tesi e Teoria della cementazione	1
1	OBBIETTIVO DELLA TESI	2
2	LA CEMENTAZIONE	4
2.1	Il processo idrometallurgico	4
2.2	Stato dell'arte	4
II	Parte Sperimentale	7
3	CONDIZIONI OPERATIVE SPERIMENTALI	8
3.1	Scelte operative	8
3.1.1	Potenziale o Sovratensione catodica imposta	9
3.1.2	Elettrodo di lavoro - Catodo	9
3.1.3	Soluzione di lavoro	10
3.1.4	Concentrazione della soluzione	10
3.1.5	Velocità trasversale	11
3.2	Attrezzatura	12
3.2.1	Apparato sperimentale	12
3.3	Procedura sperimentale	14
3.4	Tecniche per l'indagine della morfologia del deposito e del precipitato	15
3.4.1	Procedura analisi morfologia del deposito	15
3.4.2	Procedura analisi deposito precipitato	16
3.5	Stima dati geometrici del deposito	16
3.6	Riproducibilità delle prove	16
4	PROVE EFFETTO DEL POTENZIALE CATODICO	18
4.1	Condizioni operative	18
4.1.1	Il potenziale catodico	18
4.1.2	Altre condizioni operative	19
4.2	Procedura operativa	19
4.3	Risultati ottenuti	20
5	PROVE EFFETTO DELLA VELOCITÀ TRASVERSALE	21
5.1	Condizioni operative	21
5.1.1	Velocità trasversale dell'elettrodo	21
5.1.2	Altre condizioni operative	22
5.2	Operazioni preliminari	23
5.3	Procedura operativa	24
5.4	Risultati ottenuti a 1.6 gr/l	25
5.4.1	Deposizione senza substrato dendritico	25
5.4.2	Deposizione con substrato dendritico	30
5.5	Risultati ottenuti a concentrazione di 0.160 gr/l	34
5.6	Risultati Superficie attiva	39
5.7	Risultati velocità di recupero	40
5.8	Risultati globali	41

6	PROVE	EFFETTO	DELLA	CONCENTRAZIONE	Cu^{++}	42
6.1	Condizioni operative					42
6.1.1	Concentrazione della soluzione					42
6.1.2	Altre condizioni operative					43
6.2	Operazioni preliminari					43
6.3	Procedura operativa					44
6.4	Risultati ottenuti prove per 48 ore					44
6.5	Risultati ottenuti per 22 ore e 7 ore					46
6.6	Risultati prova a 0.8 gr/l					47
6.7	Risultati globali					48

III Analisi dati sperimentali 52

7	ANALISI FLUIDODINAMICA PROVE SPERIMENTALI					53
7.1	Valutazione coefficienti di trasferimento teorici					53
7.2	Analisi dei risultati					54
8	ANALISI RISULTATI PROVE SPERIMENTALI					57
8.1	Applicazione pratica					57
8.2	Conclusioni					60

IV Appendici 61

A	CRONOAMPEROMETRIE PROVE SVOLTE					62
B	FLUIDODINAMICA DEL SISTEMA					70
B.1	Correlazioni per valutazioni fluidodinamiche					70
C	DATI GLOBALI E METODOLOGIE PROVE SPERIMENTALI					72
	Riferimenti bibliografici					77

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 1	Controllo velocità elettrodo	11
Figura 2	Apparato sperimentale	12
Figura 3	Curva di taratura dello spettrofotometro per soluzione di $\text{H}_2\text{O}-5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CuSO}_4$	14
Figura 4	Deposito ottenuto a velocità di 376.9 cm/min- Conc. Cu^{++} 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.7 -0.9 V vs SCE	20
Figura 5	Deposito ottenuto a velocità di 376.9 cm/min- Conc. Cu^{++} 1.6gr/l, rivestimento 2micron Cu, Potenziale applicato 0.9V vs SCE	20
Figura 6	Andamento densità di corrente teorica per prove a differenti velocità trasversali con soluzione 1.6 gr/l	25
Figura 7	Immagini deposito di rame ottenute con microscopio elettronico. Deposito su rivestimento soluzione 1.6 gr/l, potenziale -0.9 V vs SCE	26
Figura 8	Immagini precipitato deposito di rame ottenute con microscopio elettronico. Deposito su rivestimento, soluzione 1.6 gr/l, Potenziale -0.9 V vs SCE	27
Figura 9	Cronoamperometria prova a velocità trasversale pari a 9.42 cm/min in soluzione a 1.6 gr/l	28
Figura 10	Cronoamperometria prova a velocità trasversale pari a 188.4 cm/min in soluzione a 1.6 gr/l	29
Figura 11	Densità di corrente effettiva - Prove a velocità variabile in soluzione a 1.6 gr/l	29
Figura 12	Andamento densità di corrente teorica per prove a differenti velocità trasversali in presenza di substrato dendritico in soluzione a 1.6 gr/l	31
Figura 13	Immagini deposito di rame su substrato dendritico ottenute con microscopio elettronico in soluzione a 1.6 gr/l - Potenziale -0.9 V vs SCE	32
Figura 14	Immagini precipitato deposito di rame su substrato dendritico ottenute con microscopio elettronico in soluzione a 1.6 gr/l	33
Figura 15	Densità di corrente effettiva con substrato dendritico - Prove a velocità variabile in soluzione a 1.6 gr/l	34
Figura 16	Cronoamperometria prova a 120.576 cm/min su substrato dendritico in soluzione a 1.6 gr/l	34
Figura 17	Cronoamperometria prova a 9.42 cm/min su substrato dendritico in soluzione a 1.6 gr/l	35
Figura 18	Densità di corrente teorica prove a velocità variabile in soluzione a 0.160gr/l	36
Figura 19	Immagini deposito di rame su substrato dendritico ottenute con microscopio elettronico in soluzione a 0.160gr/l di Cu^{++} - Potenziale 0.9 V vs SCE	37
Figura 20	Immagini precipitato deposito di rame su substrato dendritico ottenute con microscopio elettronico in soluzione 0.160 gr/l - Potenziale 0.9 V vs SCE	37

Figura 21	Cronoamperometria prova a velocità di 49.17 cm/-min in soluzione a 0.160 gr/l	38
Figura 22	Densità di corrente effettiva con substrato dendritico - Prove a velocità variabile in soluzione a 0.160 gr/l	38
Figura 23	Aumento superficie attiva - Prove a velocità variabile in soluzione a 1.60 gr/l	39
Figura 24	Aumento superficie attiva - Prove a velocità variabile in soluzione a 1.60 gr/l	40
Figura 25	Corrente per unità di lunghezza con e senza substrato dendritico - Prove a velocità variabile in soluzione a 1.60 gr/l	40
Figura 26	Corrente per unità di lunghezza con substrato dendritico - Prove a velocità variabile in soluzione a 0.160 gr/l	41
Figura 27	Cronoamperometria deposizione per 48 ore soluzione 0.08 gr/l	44
Figura 28	Cronoamperometria deposizione per 48 ore soluzione 0.32 gr/l	45
Figura 29	Depositi e precipitati prove a concentrazione variabile	46
Figura 30	Cronoamperometria deposizione per 7 ore soluzione 0.160 gr/l	47
Figura 31	Cronoamperometria deposizione per 48 ore soluzione 0.8 gr/l	48
Figura 32	Spettro di potenza dei valori di tensione da multimentro - deposizione per 48 ore soluzione 0.8 gr/l	49
Figura 33	Velocità di recupero in funzione della concentrazione della soluzione	49
Figura 34	Sistema discontinuo con un solo elettrodo	50
Figura 35	Andamento concentrazione nel tempo: soluzione 0.32 gr/l	51
Figura 36	Valori coefficiente di trasferimento di materia prove a velocità differente con soluzione 1.6 gr/l senza substrato	55
Figura 37	Valori coefficiente di trasferimento di materia prove a velocità differente con soluzione 1.6 gr/l con substrato	55
Figura 38	Valori coefficiente di trasferimento di materia prove a velocità differente con soluzione 0.16 gr/l	56
Figura 39	Andamento concentrazione soluzione 0.32 gr/l	58
Figura 40	Configurazione vasca di recupero al 95%	59
Figura 41	Configurazione vasca di recupero	59
Figura 42	Cronoamperometrie prove a velocità differente soluzione 1.6 gr/l	63
Figura 43	Cronoamperometrie prove a velocità differente soluzione 1.6 gr/l con substrato dendritico	64
Figura 44	Cronoamperometrie prove a velocità differente soluzione 0.160 gr/l con substrato dendritico	65
Figura 45	Cronoamperometrie prove a tempi lunghi soluzione	66
Figura 46	Cronoamperometrie prove a concentrazione differente per tempi lunghi	67

Figura 47	Cronoamperometria prova 0.8 gr/l a potenziale -1V	68
Figura 48	Tensione da multimetro prove a concentrazione differente per tempi lunghi	69
Figura 49	Dati globali prove effetto velocità trasversale senza substrato dendritico soluzione 1.6 gr/l	73
Figura 50	Dati globali prove effetto velocità trasversale con substrato dendritico 1di2 soluzione 1.6 gr/l	74
Figura 51	Dati globali prove effetto velocità trasversale con substrato dendritico 2di2 soluzione 1.6 gr/l	75
Figura 52	Dati globali prove effetto velocità trasversale con substrato dendritico soluzione 0.160 gr/l	76

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 1	Condizioni operative	8
Tabella 2	Dati corrente e geometrici delle prove ripetute a 9.42 cm/s	17
Tabella 3	Valori velocità in rpm corrispondenti alle velocità trasversali prove con soluzione 1.6 gr/	22
Tabella 4	Valori velocità in rpm corrispondenti alle velocità trasversali prove con soluzione 0.160 gr/l	22
Tabella 5	Risultati delle prove sperimentali a diverse velocità trasversali con soluzione 1.6 gr/l	25
Tabella 6	Risultati Corrente per unità di lunghezza- Prove a velocità trasversale variabile in soluzione a 1.6 gr/l	30
Tabella 7	Dati di corrente e geometria- Prove a velocità trasversale variabile in soluzione a 1.6 gr/l	30
Tabella 8	Risultati delle prove sperimentali a diverse velocità trasversali con substrato dendritico in soluzione a 1.6 gr/l	31
Tabella 9	Dati di corrente e geometria- Prove a velocità trasversale variabile con substrato dendritico in soluzione a 1.60 gr/l	33
Tabella 10	Risultati delle prove sperimentali a diverse velocità trasversali in soluzione a 0.160 gr/l con substrato dendritico	35
Tabella 11	Risultati Corrente per unità di lunghezza- Prove a velocità trasversale variabile su substrato dendritico in soluzione a 0.160 gr/l	36
Tabella 12	Dati di corrente e geometria- Prove a velocità trasversale variabile con substrato dendritico in soluzione a 0.160 gr/l	39
Tabella 13	Dati corrente e geometrici delle prove con durata 48 ore	45
Tabella 14	Dati corrente della prova con durata 22 ore soluzione 0.160 gr/l	46
Tabella 15	Dati corrente e geometrici delle prove con durata 7 ore	48

Tabella 16	Valori tempo caratteristici prove a concentrazione differente	50
Tabella 17	Dati fluidodinamici prove a velocità trasversale differente, deposizione su rivestimento	53
Tabella 18	Dati fluidodinamici prove a velocità trasversale differente, deposizione su substrato	54
Tabella 19	Dati fluidodinamici prove a velocità trasversale differente, deposizione su substrato	54
Tabella 20	Dati geometrici vasche di recupero	58

INTRODUZIONE

Durante il processo di cementazione avvengono numerosi meccanismi, che rendono impossibile stabilire con certezza i parametri che incidono sia sulla velocità di cementazione, che sul trasferimento di materia delle specie coinvolte verso la soluzione e viceversa. Queste condizioni rendono difficile l'indagine dell'incremento del trasferimento di materia, dimostrato da alcuni studi scientifici.

Prove sperimentali di cementazione del rame tramite zinco, hanno mostrato valori di velocità di cementazione 2-3 volte superiori alla velocità teorica, calcolata considerando la cinetica completamente controllata dal trasferimento di materia.

Questi risultati mettono in evidenza l'indipendenza della velocità di deposizione rispetto alla cinetica, dovuta alla elevata sovratensione in gioco, e la sorprendente elevata velocità di trasferimento di materia, ottenuta sperimentalmente, rispetto alle relazioni adimensionali.

In letteratura questo comportamento è stato attribuito sia all'aumento della superficie di deposizione, che all'effetto della rugosità della superficie del metallo su cui avviene la cementazione.

Obiettivo di questo lavoro di tesi è indagare l'effetto reciproco della fluidodinamica del sistema, della formazione di una struttura dendritica del deposito e della concentrazione della soluzione, sulla velocità di recupero del rame in termini di corrente che attraversa il sistema.

Questa indagine è stata svolta utilizzando un sistema elettrochimico in grado sia di rappresentare la deposizione, che di garantire un miglior controllo e analisi dei meccanismi in grado di influenzare la velocità di recupero.

L'esposizione del lavoro svolto è articolata in tre parti principali:

la prima introduce il processo di cementazione, lo stato dell'arte degli studi scientifici e la finalità di tale tesi, è costituita dai seguenti capitoli:

IL PRIMO CAPITOLO Definisce l'obiettivo di questa tesi

IL SECONDO CAPITOLO Offre una visione di insieme del processo di cementazione, spiega lo stato dell'arte degli studi scientifici sui parametri che caratterizzano il processo, e che influenzano l'efficienza di recupero

La seconda parte contiene la descrizione degli apparati e delle metodologie applicate durante il lavoro sperimentale, definendo le varie scelte operative effettuate, è costituita dai seguenti capitoli:

IL TERZO CAPITOLO Contiene la descrizione degli apparati e delle metodologie applicate durante il lavoro sperimentale, definendo le varie scelte operative effettuate. Contiene inoltre, la descrizione dell'apparato sperimentale e le procedure seguite per le prove svolte in presenza potenziale catodico variabile

IL QUARTO CAPITOLO Descrive le procedure e i risultati delle prove svolte a potenziale catodico differente

IL QUINTO CAPITOLO Descrive la procedura e i risultati delle prove svolte a velocità trasversale differente

IL SESTO CAPITOLO Descrive la procedura e i risultati delle prove svolte a concentrazione differente

La terza parte contiene l'analisi dei dati sperimentali, è costituita dai seguenti capitoli:

IL SETTIMO CAPITOLO Riassume e analizza i risultati fluidodinamici ottenuti nelle prove a velocità trasversale differente

IL OTTAVO CAPITOLO Riassume i risultati globali nelle prove, descrivendo una possibile applicazione pratica di quanto ricavato sperimentalmente.

L'APPENDICE A Contiene i dati sperimentali ottenuti sotto forma di grafici e tabelle.

L'APPENDICE B Contiene le correlazioni utilizzate per le valutazioni fluidodinamiche.

L'APPENDICE C Contiene i dati delle prove svolte raccolte in tabelle.

Parte I.

**Obbiettivo della tesi e Teoria
della cementazione**

Oggetto di questo lavoro di tesi è l'analisi dell'effetto combinato della fluidodinamica, della morfologia del deposito e della concentrazione di ioni rame della soluzione, sull'efficienza di recupero del metallo in termini di corrente.

Durante il processo di cementazione avvengono numerosi fenomeni, tra cui la dissoluzione dello zinco, che influenzano la fluidodinamica del sistema e la morfologia del deposito.

La dissoluzione, assieme alla concentrazione della soluzione da trattare, alla fluidodinamica e alla morfologia del deposito, influiscono in modo interconnesso sulla velocità di recupero del processo. Per questo motivo è stato necessario semplificare il sistema utilizzando un sistema elettrochimico che eliminasse il fenomeno dissolutivo dello zinco.

E' stata inoltre valutata la possibilità di configurare un sistema di recupero del rame da soluzione diluite, mediante l'uso di elettrodi con struttura dendritica.

L'ipotesi di partenza è che la struttura dendritica, essendo molto flessibile e voluminosa, generi un moto locale della soluzione che favorisce la penetrazione della soluzione all'interno del deposito stesso, in tal modo si incrementa la superficie di contatto, e la quantità di ioni metallici in prossimità della superficie.

Si auspica che questo comportamento del deposito permetta di ottenere elevati valori di velocità di recupero, simili a quelli ottenuti con la cementazione, anche in condizioni di regimi di rotazione molto lenti che favoriscono lo sviluppo di strutture dendritiche.

La velocità di recupero del rame dipende da due aspetti: quello correlato alla cinetica del sistema e quello correlato alla fluidodinamica. Le accortezze nella definizione delle condizioni operative permettono di definire l'aspetto cinetico del sistema, abbattendone l'effetto durante tutta la sperimentazione, in tal modo risulta possibile indagare il solo aspetto correlato alla fluidodinamica, alla morfologia e alla concentrazione della soluzione.

Per operare è stata utilizzata una soluzione acquosa di ioni rame la cui concentrazione rispecchia quella utilizzata negli studi sperimentali sulla cementazione.

Per semplificare il lavoro di indagine, e focalizzare l'analisi sull'effetto dei tre meccanismi, è stato deciso di utilizzare una soluzione semplice contenente solo solfato di rame, senza aggiunta di acido solforico o altri agenti chimici che possono influenzare la morfologia del deposito.

L'apparato utilizzato per l'analisi sperimentale prevede l'utilizzo di un elettrodo RCE (Rotating Cylinder Electrode) su cui sarà fissato eccentricamente un elettrodo di rame, ottenuto rivestendo mediante elettrodeposizione una mina di grafite trattata, che avrà la funzione di catodo. La scelta della grafite, come supporto, è legata alla stabilità della superficie di deposizione che non si dissolve durante la prova garantendo il passaggio di corrente.

La sezione successiva conterrà tutte le informazioni dettagliate inerenti l'apparato sperimentale scelto e le condizioni operative delle prove sperimentali svolte.

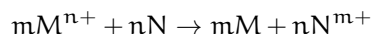
2 | LA CEMENTAZIONE

La cementazione è un processo idrometallurgico utilizzato per recuperare ioni metallici da soluzioni acquose mediante l'utilizzo di un elettrodo che si dissolve, costituito da un metallo meno nobile.

2.1 IL PROCESSO IDROMETALLURGICO

Questa tipologia di processo è utilizzata per effettuare il recupero di metalli pesanti da soluzioni contaminate, riducendone la concentrazione nel rispetto delle norme sulla emissione in ambiente di effluenti liquidi. Il processo idrometallurgico della cementazione consiste nella riduzione del metallo da estrarre M^{n+} che si deposita sulla superficie del catodo come M metallico, il catodo è costruito utilizzando un metallo sacrificale maggiormente elettropositivo, che durante la reazione passa in soluzione.

La reazione chimica che avviene è la seguente:



Dove M rappresenta il metallo nobile da recuperare e N il metallo sacrificale che passa in soluzione.

Ovviamente la presenza di un altro metallo, seppur meno nobile, in soluzione comporta la necessità di effettuare trattamenti successivi per ridurre la concentrazione prima dell'emissione in ambiente.

La scelta comune, a livello industriale, di utilizzare questo processo di recupero di ioni metallici come *Co*, *Ni*, *Cd*, *Cu*, *Au*, *Ag* da soluzioni elettrolitiche, è strettamente correlata alla facilità di esecuzione e ai bassi costi di realizzazione dell'impianto.

Una delle applicazioni più note della cementazione è legata al recupero del rame da liscivi derivanti da processi industriali. Mediante la cementazione è possibile recuperare il rame dalla soluzione in modo abbastanza semplice; i sistemi industriali più comuni prevedono l'uso di ferro, alluminio o zinco come metallo sacrificale.

2.2 STATO DELL'ARTE

Negli ultimi venti anni sono stati svolti numerosi studi inerenti alla cementazione del rame, finalizzati all'indagine dei parametri che influenzano l'elevata capacità di recupero di questo processo.

La deposizione del rame e la dissoluzione del metallo sacrificale avvengono simultaneamente sulla superficie dell'elettrodo sacrificale, tuttavia è possibile definire la presenza di cinque fasi reattive: (1) Diffusione dello ione

Cu^{++} sulla superficie dei metalli, (2) Assorbimento dello ione, (3) Trasferimento degli elettroni da Cu^{++} a N^{++} , (4) Desorbimento dello ione N^{++} , (5) Diffusione dello ione N^{++} nella soluzione.

Studi di laboratorio svolti da Wei e Alemany ed altri [1], e [2, 3, 4] sono arrivati a concludere che tale reazione rispetta una cinetica di reazione del primo ordine, evidenziando valori di velocità di recupero molto più alti di quelli calcolati mediante la legge di trasferimento di materia; in molti casi l'andamento della velocità di deposizione mostrava una regione iniziale costante seguita da una fase finale di accrescimento.

Tutti quanti concordano con l'affermare che la variazione dell'andamento della velocità di deposizione sia causata dalla variazione della fluidodinamica del sistema e dalla variazione della morfologia della superficie di deposizione, affermando inoltre che sia la diffusione degli ioni a governare la cinetica del sistema.

Partendo da questo presupposto, tra gli Anni '90 e 2000 sono nate molte linee di indagine finalizzate a definire la dipendenza di tale andamento da vari parametri tipici del sistema quali: Concentrazione dello ione Cu^{++} , Concentrazione dello ione N^{++} , Temperatura, pH, Presenza di chelanti, Concentrazione di acido, Velocità di rotazione [1, 2, 3, 4, 5].

Queste prove sono state svolte per sistemi di recupero del rame con disco rotante in alluminio, con cilindro rotante di ferro e con particelle di zinco agitate con agitatore immerso in soluzione.

I risultati ottenuti indicano un incremento della velocità all'aumentare della temperatura, della concentrazione di ioni rame e della velocità di rotazione.

Dati di sperimentazioni svolte utilizzando un elettrodo rotante cilindrico di zinco [16], hanno dimostrato la correlazione tra l'incremento del tenore di rame recuperato e la maggiore asperità della superficie di deposizione, arrivando ad asserire che la presenza di piccole irregolarità superficiali, dovute alla dissoluzione dello zinco, genera micro vortici sugli apici detti "*vortici di Gortler*" che favoriscono il trasferimento di materia.

L'aumento della turbolenza del processo, dovuto all'asperità della superficie del catodo, che si disgrega, ed il movimento dell'elettrodo, generano una maggiore efficienza di recupero. Da ciò deriva che la fluidodinamica del sistema è influenzata oltre che dalla rotazione anche dalla struttura della superficie.

La corrente limite che attraversa il sistema è dipendente sia dalla superficie di attraversamento che dalla fluidodinamica del sistema, ma in base a quanto asserito finora anche la fluidodinamica stessa è influenzata dalla natura della superficie; se ne deduce che la superficie in termini di estensione e caratteristiche risulta essere il parametro che maggiormente influenza la corrente limite e l'efficienza del processo.

I sistemi presi in analisi nei vari lavori sperimentali degli ultimi 40 anni sono molto complessi e differenti fra loro, e prevedono l'indagine di più ca-

ratteristiche contemporaneamente. Di fatto non esiste una linea comune che definisca la dipendenza della velocità di recupero del rame dai parametri del sistema, tutti quanti concordano sulla sola dipendenza dalla fluidodinamica del processo

Purtroppo, numerosi aspetti del processo influenzano la fluidodinamica sia direttamente che indirettamente, come la velocità di rotazione, la motilità del deposito, la superficie del deposito, i fenomeni disaggregativi dell'elettrodo, la concentrazione degli ioni metallici presenti in soluzione, ed ancora oggi è poco chiaro quali siano gli aspetti del sistema che favoriscono il trasferimento di materia fino al punto di ottenere valori di efficienze pari a 2-3 volte quelli teorici.

Parte II.

Parte Sperimentale

3

CONDIZIONI OPERATIVE SPERIMENTALI

Nella definizione di un lavoro sperimentale, si presenta la necessità di definire preliminarmente quali scelte operative effettuare al fine di garantire una corretta indagine del sistema.

Per far ciò è necessario prefissare alcuni parametri, che verranno mantenuti costanti per tutta la sperimentazione, cercando di ottenere un sistema semplice, ma comunque in grado di essere confrontato con altri e di essere riprodotto.

La semplicità del sistema da analizzare permette di evitare errori durante l'analisi, causati da una eccessiva presenza di componenti che influenzano i risultati delle prove, rendendo difficile circoscrivere ogni singolo effetto; inoltre la corretta definizione garantisce la riproducibilità delle prove.

Nel caso in esame è stato scelto di operare con un sistema elettrochimico semplificato, i parametri sono stati definiti al fine di ottenere un sistema confrontabile, in termini di condizioni operative, alla Cementazione. Operando in tal modo, sarà possibile andare a paragonare i risultati che si otterranno, con quelli ottenuti nelle indagini scientifiche precedenti sulla cementazione.

Altro elemento importante nella definizione per il caso in analisi, è la necessità di operare per ottenere una deposizione che assuma strutture del deposito di natura dendritica, questa esigenza influenzerà alcuni parametri come la sovratensione catodica e la velocità trasversale.

3.1 SCELTE OPERATIVE

In questo capitolo sono descritte le condizioni operative scelte, riassunte in tabella 1, e le basi su cui si fondano tali decisioni. In alcuni casi è stato preso spunto dalla letteratura, in altri è stata la sperimentazione stessa ad indirizzare verso la condizione migliore.

Tabella 1: Condizioni operative delle prove svolte

Potenziale imposto	-0.9V
Elettrodo di lavoro	Elettrodo di rame di diametro 0.7 mm
Soluzione	Soluzione acquosa di CuSO ₄
Concentrazione	da 0.04 gr/l a 1.6 gr/l ioni Cu ⁺⁺
Velocità	9.42 – 188.4 cm/min

3.1.1 Potenziale o Sovratensione catodica imposta

Per lo svolgimento delle prove è stato deciso di utilizzare un potenziale da imporre mediante potenziostato, pari a $-0.9V$. Questo valore è stato scelto in seguito a prove a sovratensione variabile in un range tra -0.7 e $-0.9V$, in seguito alle quali è stato valutato il livello di sovratensione corrispondente alla formazione di struttura dendritica, tale valore risulta essere pari a $-0.9V$ per soluzioni a 1.6 gr/l di Cu^{++} . Il procedimento sperimentale per ottenere tale valore sarà descritto nel capitolo 4.

Molto importanti per la scelta operativa del potenziale sono stati anche i risultati ottenuti in letteratura da Nikolic [9] [10] [11] che dimostrano la formazione di dendriti a potenziali compresi tra 550 e $700mV$.

Operando a sovratensione elevata, si abbatta l'effetto della cinetica sulla velocità di recupero del rame.

La scelta di valori minori di 1 Volt evita che si sviluppi idrogeno in grado di alterare la struttura del deposito e di ridurre il trasferimento di materia del sistema.

3.1.2 Elettrodo di lavoro - Catodo

Per lo svolgimento delle prove sperimentali è stato scelto un elettrodo di rame ottenuto per elettrodeposizione su grafite, il supporto di grafite consiste in una mina 0.7 mm HB della STAEDLER.

La scelta di utilizzare mine in grafite è connessa alla facilità di reperimento, inoltre la grafite non si disgrega durante il processo e garantisce il passaggio della corrente.

La geometria cilindrica molto sottile inoltre, evita la formazione di bolle sulla superficie, che sono in grado di alterare la struttura del deposito.

Poichè le mine utilizzate, per loro natura, contengono sostanze organiche aggiunte durante la fase di produzione per estrusione, è necessario effettuare un pretrattamento finalizzato alla eliminazione di tali componenti mediante combustione.

Ogni mina utilizzata, è stata quindi posta su fiamma per una lunghezza di 2 cm , al completo arroventimento, cioè quando la mina diveniva rossa, veniva tolta dalla fiamma ed immersa in acqua demineralizzata per asportare i residui della combustione. Solo in seguito a tale operazione si può affermare di operare con una mina costituita da sola grafite.

Ogni elettrodo è stato in seguito rivestito con uno strato compatto di rame dello spessore di 2 micron ottenuto per deposizione, in tal modo è possibile garantire l'uniformità e una maggiore inalterabilità della superficie di deposizione, evitando disfacimenti dell'elettrodo come avviene durante la cementazione.

Tale processo veniva svolto inserendo la mina per circa 10mm in soluzione a 1.6 gr/l di Cu^{++} , quindi effettuando una deposizione a potenziale costante, pari a -0.25 V ed a velocità trasversale di 376.9 cm/min , al fine

di ottenere un substrato di rame compatto e uniforme. Tale pretrattamento aveva una durata pari a 30 minuti.

Il processo di preparazione e rivestimento delle mine è stato effettuato con procedura rigorosa per garantire una omogeneità e confrontabilità delle proprietà della superficie di deposizione per tutte le prove svolte.

3.1.3 Soluzione di lavoro

La soluzione presa in analisi contiene solo ioni Cu^{++} in soluzione, ottenuti per dissoluzione di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in acqua demineralizzata.

La scelta di evitare l'aggiunta di acido solforico e di ioni zinco, componenti tipici della soluzione che si forma durante la cementazione, è finalizzata alla necessità di operare in condizioni il più semplificate possibile, al fine di garantire una analisi corretta del sistema.

3.1.4 Concentrazione della soluzione

Essendo presente una sola specie in soluzione, con il termine concentrazione ci riferiremo alla quantità in grammi di ioni Cu^{++} presenti in 1 litro di soluzione.

Le soluzioni presi in analisi presentano concentrazioni di ioni Cu^{++} che variano in un range da 0.04 gr/l a 1.6 gr/l.

La scelta di operare a tali condizioni è stata effettuata considerando di operare in condizioni diluite con concentrazioni tipiche delle indagini sulla cementazione [9] [10] [11] [12] [13] [14].

Preparazione soluzione in analisi

Per le prove che utilizzano soluzione a concentrazione costante pari a 1.6 gr/l - 0.160 gr/l le soluzioni sono state ottenute con la seguente procedura: Per ottenere 1.6 gr/l di Cu^{++} sono stati utilizzati 6.304 gr di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disciolti in acqua demineralizzata. Per ottenere 0.160 gr/l di Cu^{++} sono stati utilizzati 0.6304 gr di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disciolti in acqua demineralizzata.

La preparazione della soluzione prevedeva l'uso di un matraccio da 1 l, di un imbuto e di acqua demineralizzata per creare la soluzione. La polvere pesata è stata inserita nel matraccio con l'imbuto, quindi disciolta mediante l'aggiunta graduale di acqua demineralizzata fino al livello di un litro, quindi il matraccio è stato tappato e agitato per favorire la dissoluzione del sale.

Per le prove a concentrazione variabile e per tempi molto lunghi dell'ordine delle 48 ore, si è scelto di operare utilizzando un volume di soluzione pari a 2 l, al fine di mantenere costante la concentrazione di rame fino al termine di ogni prova.

La soluzione iniziale da 0.160 gr/l è stata preparata secondo il procedimento sopra descritto utilizzando un matraccio da 2 l, al termine di ogni prova la soluzione è stata concentrata aggiungendo un quantità di sale definita per ottenere la concentrazione necessaria alla prova successiva.

Per costruire la soluzione iniziale sono stati utilizzati 1.2608 gr di disciolti in acqua demineralizzata. Al termine della prima prova a 0.160 gr/l sono stati aggiunti al volume in uso 1.2608 gr di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ottenendo una concentrazione pari a 0.32 gr/l. Al termine della seconda prova a 0.32 gr/l sono stati aggiunti al volume in uso 1.2608 gr di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ottenendo una concentrazione pari a 0.48 gr/l.

Le soluzioni da 0.04 gr/l, 0.08 gr/l e 0.8 gr/l sono state preparate secondo il procedimento sopra descritto per preparare 1 l di soluzione a 1.6 gr/l di Cu^{++} , utilizzando però un matraccio da 2 l.

Per costruire la soluzione a 0.04 gr/l sono stati utilizzati 0.3152 gr di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disciolti in acqua demineralizzata. Per costruire la soluzione a 0.08 gr/l sono stati utilizzati 0.6304 gr di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disciolti in acqua demineralizzata. Per costruire la soluzione a 0.8 gr/l sono stati utilizzati 6.304 gr di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disciolti in acqua demineralizzata.

3.1.5 Velocità trasversale

Le varie prove eseguite sono state effettuate a velocità trasversale variabile, mantenendo i valori in un intervallo compreso fra 9.42 cm/min e 188.4 cm/min.

La scelta di operare a velocità piuttosto basse, concentrando il campo di indagine nel range suddetto, è connessa alla necessità di effettuare un'analisi che garantisca la confrontabilità con il procedimento di recupero per cementazione, sistema di recupero che prevedendo l'utilizzo di polveri di zinco, presenta velocità di moto del fluido molto basse per evitare trascinamenti delle particelle; inoltre le basse velocità favoriscono lo sviluppo dei dendriti.

I valori di velocità trasversale da imporre sono stati calcolati in base alla formula (1), imponendo una velocità specifica in rpm sulla apparecchiatura di controllo del supporto rotante.

$$v_{\text{trasv}} = 2\pi \cdot r_{\text{er}} \cdot \text{RPM}. \quad (1)$$

con $r_{\text{er}}=0.6\text{cm}$ raggio del supporto rotante su cui è ancorata la mina e RPM la velocità in rpm imposta sull'apparecchiatura di controllo.

La figura 1 mostra il sistema utilizzato per controllare la velocità trasversale dell'elettrodo.

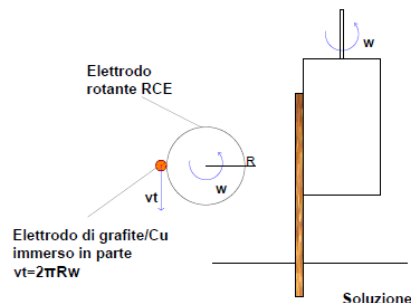


Figura 1: Posizione dell'elettrodo in grafite

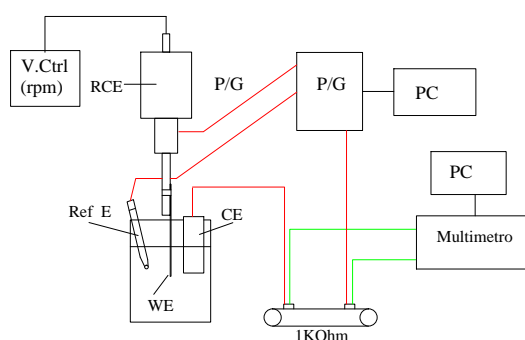


Figura 2: Componenti apparato sperimentale - RE: Elettrodo di riferimento a Calomelano, WE: Elettrodo di lavoro in grafite, CE: Controelettrodo di rame, P/G: Potenziostato, PC: Computer collegato, RCE: Rotating Cylinder Electrode

3.2 ATTREZZATURA

In questo capitolo sono descritte le strumentazioni utilizzate nelle varie fasi sperimentali del lavoro di tesi.

In unione agli usuali strumenti di laboratorio sono state utilizzate apparecchiature specifiche per le prove di natura elettrochimica.

3.2.1 Apparato sperimentale

La figura 2 mostra l'apparato sperimentale utilizzato durante le prove.

Elettrodo rotante

Durante la sperimentazione è stato impiegato l'*EG&G Princeton applied research MODEL 636 ring-disk Electrode System*.

Questa apparecchiatura, consiste in un supporto rotante per elettrodi cilindrici collegato ad una unità di controllo per l'impostazione della velocità di rotazione. Utilizzando questo sistema è possibile controllare la velocità di rotazione dell'elettrodo impostandola sul sistema di controllo.

Ogni elettrodo di grafite/Cu è stato fissato *eccentricamente* sulla superficie di un elettrodo cilindrico di zinco avvitato al ring-disk electrode, al fine di permettere la rotazione circolare della mina in grafite, evitando la rotazione su sé stessa.

Potenziostato-galvanostato

Per lo svolgimento delle varie prove è stato utilizzato un potenziostato *EG&G Princeton Applied Research Model 273A Potenziostat/Galvanostat*, collegato ad un pc ed a tre elettrodi : elettrodo di lavoro WE, controelettrodo CE ed elettrodo di riferimento RE.

L'utilizzo di tale apparecchiatura permette di operare in condizioni imposte di corrente o di potenziale dell'elettrodo di lavoro, rispetto all'elettrodo di riferimento. Le prove sono state svolte imponendo un potenziale costante fra working electrode e reference electrode, andando a registrare la corrente che passa nel sistema durante la prova, i valori di corrente sono rappresentati mediante *grafici I/t*. Questo tipo di prova viene definita Cronoamperometria.

Come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un *elettrodo a Calomelano* immerso in soluzione; mentre come controelettrodo una lastra di rame immersa in soluzione. La scelta di utilizzare un controelettrodo di rame è connessa alla necessità di evitare che ioni di differente natura passino in soluzione, alterando il sistema da analizzare.

Bilancia di precisione

Per misurare i quantitativi di polvere di CuSO_4 , necessari per costruire la soluzione contenente ioni rame, è stata utilizzata una bilancia di precisione *SCALTEC SBC 31*. Questa bilancia permette di determinare il peso in grammi o milligrammi di reagente con elevata precisione; inoltre la presenza della gabbietta antivento diminuisce al minimo le influenze esterne sulla bilancia.

Spettrofotometro

Durante lo svolgimento delle varie prove è stato utilizzato il *DR/2000 Direct Reading Spectrophotometer* della *Hach*.

Questa apparecchiatura misura l'assorbanza di una soluzione.

Il principio di funzionamento è il seguente: all'interno è presente una sorgente luminosa che invia sul campione di soluzione da analizzare, contenuto nella provetta inserita in una cella porta carico, una radiazione monocromatica a lunghezza d'onda imposta, che, dopo aver attraversato il campione, va ad incidere su un rivelatore che indica sul display un valore stimato dell'assorbanza.

L'assorbanza è una proprietà della soluzione che dipende dalla concentrazione della specie presente nella soluzione, mediante la legge empirica di Lambert-Beer, che afferma che l'assorbanza varia linearmente con la concentrazione, è possibile ricavare la concentrazione della soluzione dal valore di assorbanza registrato.

Lo spettrofotometro è stato utilizzato per indagare la concentrazione della soluzione, ad inizio e fine prova, al fine di valutare il mantenimento di un valore costante di concentrazione di ioni Cu^{++} durante l'intera prova.

Per ottenere i valori di assorbanza, si è imposta una lunghezza d'onda di 800 nm, valore a cui si ottiene il picco massimo di assorbimento per lo ione Cu^{++} .

Per indagare la concentrazione è stata fatta una taratura dello spettrofotometro utilizzando soluzioni da 0 a 1.6 gr/l di Cu^{++} ; per ogni concentrazione è stata ricavata l'assorbanza sperimentale e sulla base di tali dati ricavata la curva di taratura rappresentata in fig. [3 nella pagina successiva](#).

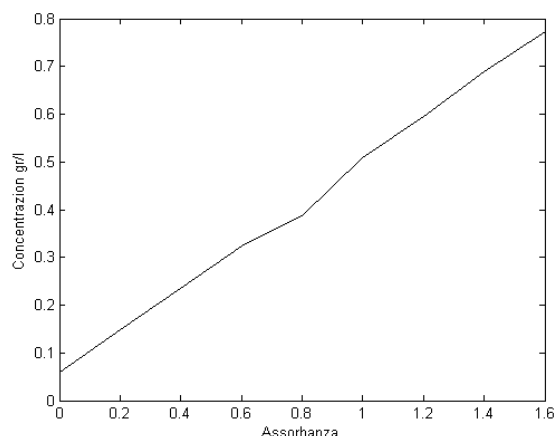


Figura 3: Curva di taratura dello spettrofotometro per soluzione di $\text{H}_2\text{O}-5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CuSO}_4$ (i dati sono stati ottenuti sperimentalmente).

Questa curva è stata poi utilizzata per ricavare i parametri della Legge di Lambert Beer da utilizzare per ottenere i valori di concentrazione della soluzione al termine di ogni prova, sulla base dei valori indicati dallo spettrofotometro.

Microscopio ottico

Il microscopio ottico utilizzato per l'indagine della morfologia della struttura è uno *Stereomicroscopio STEMI SV8* della *Zeiss*, permette ingrandimenti da 0.8x a 6.4x con lente bioculare.

Le immagini sono state effettuate collegando al microscopio una macchina fotografica digitale marca Canon modello Power Shot G11.

Multimetro

Il multimetro utilizzato per ottenere i valori di tensione nelle prove a concentrazione variabile è il modello *M-3850D* della *Metex*. Questo strumento, collegato al calcolatore ed al sistema permette di registrare i dati di tensione ogni 10 s, è stato collegato al sistema mediante collegamento ad una resistenza da 1000 ohm, collegata in serie al controelettrodo.

Solfato di rame

L'unico reagente chimico utilizzato durante la sperimentazione è il *Copper (III) Sulphate* della *Carlo Erba Reagents*. Si presenta come un sale pentaidrato di colore azzurro e formula chimica $5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CuSO}_4$. Questo sale è stato usato per costruire la soluzione utilizzata per effettuare le varie prove di deposizione. In appendice si riporta la scheda di sicurezza di questo reagente.

3.3 PROCEDURA SPERIMENTALE

Le varie prove sono state eseguite seguendo un preciso protocollo sperimentale finalizzato a rendere il sistema ripetibile, e per permettere la con-

frontabilità dei risultati con quelli ottenuti in letteratura.

Le condizioni operative e le procedure operative saranno definite nel capitolo inerente al gruppo di prove sperimentali analizzate:

- *Indagine potenziale catodico per formazione dendriti*
- *Indagine morfologia deposito e corrente a velocità di rotazione variabile*
- *Indagine morfologia deposito e corrente a concentrazione differente*

3.4 TECNICHE PER L'INDAGINE DELLA MORFOLOGIA DEL DEPOSITO E DEL PRECIPITATO

In questo capitolo sono descritti gli accorgimenti che sono stati utilizzati nella fase di indagine della struttura del deposito. Infatti operando con strutture dendritiche, di per sé molto fragili, è stato necessario definire un metodo di analisi che prevedesse il minor numero di manipolazioni possibili, al fine di evitare danneggiamenti.

Inoltre le strutture hanno mostrato una elevata degradabilità in presenza di aria che essicca il deposito rendendo inattendibile l'analisi effettuata.

3.4.1 Procedura analisi morfologia del deposito

Le analisi della morfologia del deposito sono state effettuate utilizzando un microscopio ottico, attraverso cui sono state ottenute immagini ingrandite dello strato depositato.

Terminata la prova, ogni mina è stata estratta dalla soluzione e asportata dall'elettrodo cilindrico di zinco, quindi reinserita in vetrini contenenti soluzioni identiche a quelle utilizzate durante la prova, per evitare problemi di essiccamento.

Alcuni depositi sono molto fragili ed in parte si distaccano precipitando sul fondo del beker, a causa di questa instabilità risulta necessario avere molta attenzione nella fase di estrazione e di manipolazione successiva.

Con questo procedimento la struttura del deposito non si altera non essendo presente aria ed è possibile ottenere una immagine al microscopio più fedele a quella che si aveva nel beker, ottenendola però ad ingrandimento maggiore. Anche durante questa fase di reinserimento nel vetrino possono distaccarsi alcune parti di deposito che risultano molto interessanti da analizzare.

Inizialmente i depositi ottenuti sono stati analizzati estraendo l'elettrodo in grafitee posizionandolo sotto il microscopio elettronico per fotografarlo a vari ingrandimenti. Tuttavia questa prima metodologia operativa è stata abbandonata durante il lavoro sperimentale, poichè ha mostrato la notevole degradabilità dei depositi in presenza di aria che rende l'analisi della struttura così ottenuta non attendibile.

3.4.2 Procedura analisi deposito precipitato

Durante la fase di manipolazione possono distaccarsi porzioni di deposito che precipitano sul fondo del beker e del contenitore da due litri, oppure nel vetrino.

I depositi sono stati mantenuti in soluzione nel recipiente in cui si sono formati, quindi posizionati sotto il microscopio e fotografati ad alto ingrandimento. Successivamente i depositi nel beker e nel contenitore da due litri sono stati estratti per mezzo di una spatolina e reinseriti in soluzione nei vetrini per essere nuovamente fotografati al microscopio ottico.

E' molto utile analizzare questi depositi poiché permettono di vedere la struttura fino al suo interno a contatto con il rivestimento o con il substrato.

3.5 STIMA DATI GEOMETRICI DEL DEPOSITO

I dati geometrici dei depositi sono stati ottenuti mediante l'utilizzo delle immagini ricavate con il microscopio ottico. Conoscendo il diametro originale della mina, pari a 0.7 mm, mediante proporzione sono stati ricavati sia il diametro che la lunghezza del deposito, relazionando tali valori al numero di pixel.

Per i calcoli sono state scelte immagini delle mine che rappresentassero oltre allo strato di deposito anche una parte di mina intatta.

Con questo procedimento è possibile compiere un errore di misurazione, che inciderà sulle valutazioni successive di corrente con una percentuale pari alla metà di quella dell'errore stesso.

Praticamente anche compiendo un errore di stima del 10%, esso sarà risentito sui valori successivi con un'incidenza pari al 5%, tale valore risulta accettabile nel corso di una indagine sperimentale.

3.6 RIPRODUCIBILITÀ DELLE PROVE

Durante la sperimentazione alcune prove sono state ripetute più volte, ottenendo dati sperimentali confrontabili. Si può quindi confermare la riproducibilità dei risultati ottenuti.

Nello specifico, sono state svolte tre volte le prove di deposizione su substrato dendritico in soluzione 1.6 gr/l a velocità di 9.42 cm/min, la ripetizione è stata causata dalla frammentazione del deposito in fase di estrazione che ha impedito l'indagine accurata della morfologia. In tutti e tre i casi il deposito risultava dendritico.

Come mostra la tabella [2 nella pagina seguente](#) i dati di corrente e i dati geometrici risultano in linea in tutte le prove.

Tabella 2: Dati di corrente e geometrici per prove ripetute a 9.42 cm/s

velocità trasversale cm/min	corrente $\cdot 10^{-3} \text{ A/cm}$	diametro mm
9.42	4.70	2.587
9.42	4.2	non valutabile
9.42	4.28	2.590

4

PROVE EFFETTO DEL POTENZIALE CATODICO

In questo capitolo sarà descritto l'effetto del potenziale catodico sulla formazione di strutture dendritiche. È noto che la configurazione dendritica è sfavorita dal moto dell'elettrodo, per tale motivo è stata svolta una prova in condizioni statiche e due in condizioni di movimento con potenziale differente.

Al termine di ogni prova è stata analizzata la morfologia del deposito ottenuto.

4.1 CONDIZIONI OPERATIVE

Le condizioni operative da imporre sono state definite dopo una attenta indagine in letteratura, degli studi [4][5] [7] [9] [10] [11] [12] [14] che indagavano sistemi che mostravano formazioni dendritiche; in tal modo è stato possibile conoscere i potenziali a cui si presentavano, e la morfologia dei vari depositi.

4.1.1 Il potenziale catodico

Essendo la soluzione in analisi differente da quella descritta in letteratura, è stato necessario svolgere delle prove preliminari per indagare il potenziale di formazione dei dendriti partendo dai valori suggeriti in letteratura.

I lavori scientifici svolti analizzano i sistemi in condizioni di potenziale varie, tutte contenute in valori nell'intorno di 500-800 mV, tali condizioni sono correlate alla necessità di evitare la formazione di idrogeno che si presenta a potenziali pari a 1 V [9] [10]. L'idrogeno che si sviluppa, posizionandosi sulla superficie dell'elettrodo sotto forma di bolle, altera la morfologia della struttura e riduce la superficie di deposizione, ciò inibisce lo sviluppo dei dendriti ed abbassa l'efficienza del processo.

I potenziali operativi scelti sono in linea con i valori espressi negli studi di Nikolic [11], [12], dai quali si ricava un incremento del potenziale di fine plateau, a cui si presentano dendriti, al diminuire della concentrazione di acido ed all'aumentare della concentrazione di solfato di rame passando da valori di 700 mV a valori di 800 mV.

Nel caso in esame si è optato per svolgere prove all'interno di questo range e a valori leggermente superiori essendo il sistema in analisi privo di acido solforico; in pratica i valori scelti sono stati: *-700 mV, -800 mV, -900 mV*.

4.1.2 Altre condizioni operative

Le prove sono state realizzate a temperatura ambiente ed è stato utilizzato un volume pari a 250 ml di soluzione con concentrazione pari a 1.6 gr/l di Cu^{++} , contenuto in un beker da 300 ml al fine di permettere la corretta immersione dell'elettrodo e il riutilizzo della stessa soluzione per più depositi. La soluzione è stata ottenuta secondo procedura descritta nel capitolo 3.1.4. Come elettrodi sono stati utilizzati quelli in grafite trattati secondo la procedura descritta nel capitolo 3.1.2.

Velocità trasversale dell'elettrodo

Sono state svolte quattro prove, una in condizioni statiche al fine di valutare l'effettivo sviluppo di strutture dendritiche e tre imponendo una velocità trasversale di 376.9 cm/min. Tale valore è stato ottenuto impostando un valore calcolato in rpm in base alla formula (2), sulla apparecchiatura di controllo del supporto rotante.

$$v_{\text{trasv}} = 2\pi \cdot r_{\text{er}} \cdot \text{RPM}. \quad (2)$$

con $r_{\text{er}}=0.6$ cm raggio del supporto rotante su cui è ancorata la mina e RPM la velocità in rpm imposta sull'apparecchiatura di controllo.

Calcolo tempo di durata delle prove

Tempo necessario al deposito di 30 micron di rame sulla superficie immersa, calcolato in base alla corrente media dei primi 600 s secondo la formula sottostante:

$$u_d = \frac{n \cdot \text{PM} \cdot i}{z \cdot F \cdot \rho} = 0.0224 \cdot i \quad (3)$$

Nelle equazione (5) si considerano: $n=1$ numero depositi; $\text{PM}=63.55$ gr/mol; $z=2$; $\rho = 8.92$ gr/cm³; $i=4 \cdot I/\pi \cdot 0.7\text{mm} = I/0.2198$ in mA/cm² con I pari alla corrente media dei primi 600 secondi.

4.2 PROCEDURA OPERATIVA

La procedura operativa di queste prove sperimentali prevedeva l'immersione della mina pretrattata e rivestita per una lunghezza di 10 mm in soluzione a 1.6 gr/l. La mina durante la prima prova veniva mantenuta in condizioni statiche, mentre nelle altre tre prove veniva messa in movimento a velocità di 376.9 cm/min. Il potenziale è stato imposto mediante il potenziostato.

Per il calcolo del tempo, si avviava la prova per 3600s quindi si valutava la corrente dei primi 600s, sulla base di tale valore si ricavava il tempo necessario per la deposizione di 30 micron con la formula (5), se tale valore superava 3600s, si avviava una seconda prova a seguire alla prima per un tempo pari alla differenza tra il tempo necessario calcolato e 3600s.

Al termine della prova l'elettrodo veniva fermato, se in movimento, la mina veniva estratta dalla soluzione e posizionata sotto il microscopio ottico per analizzare la struttura del deposito.

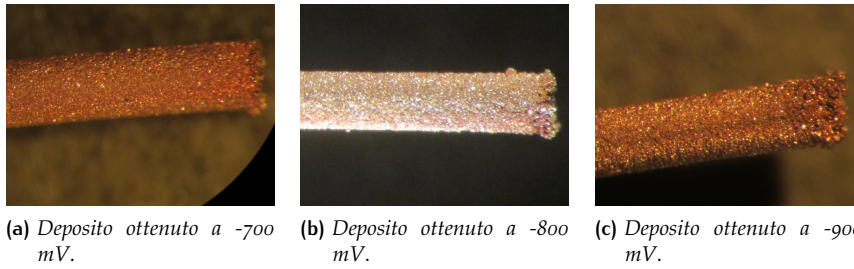


Figura 4: Deposito ottenuto a velocità di 376.9 cm/min- Conc.Cu⁺⁺ 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.7 -0.9 V vs SCE

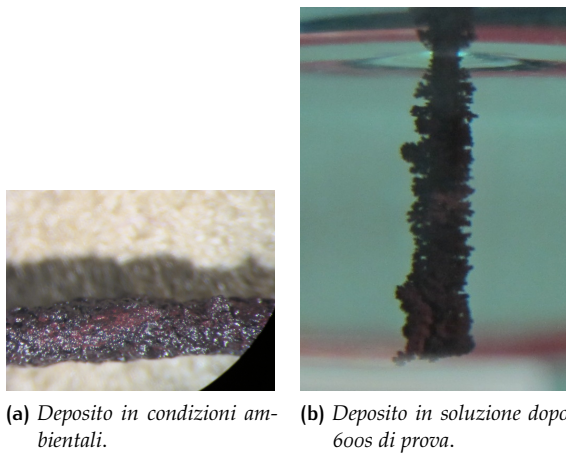


Figura 5: Deposito ottenuto a velocità di 376.9 cm/min- Conc.Cu⁺⁺ 1.6gr/l, rivestimento 2micron Cu, Potenziale applicato 0.9V vs SCE

4.3 RISULTATI OTTENUTI

La prova in condizioni statiche, svolta a potenziale di $-0.9V$, presenta la formazione di strutture dendritiche come mostra la figura 5. Pur operando a potenziale piuttosto elevato non si è avuto sviluppo di idrogeno sia nel caso statico che in quello in movimento.

Le altre prove svolte, seppur con potenziali variabili in un range tra $-0.7V$ e $0.9V$, non hanno mostrato formazioni di strutture dendritiche, poichè sono state svolte in condizioni di movimento, che di fatto inibisce la formazione di dendriti. In figura 4 sono mostrati i depositi ottenuti ai vari potenziali in condizioni di movimento.

Sulla base di quanto ottenuto, per le prove successive si sceglie di operare ad un potenziale pari a $-0.9V$, al fine di avere strutture dendritiche, e di evitare lo sviluppo di idrogeno.

Operando a sovratensioni elevate si abbatta l'effetto della cinetica sulla velocità di recupero che risulterà influenzata dalla sola fluidodinamica.

5

PROVE EFFETTO DELLA VELOCITÀ TRASVERSALE

In questo capitolo verrà descritto l'effetto della velocità trasversale dell'elettrodo sulla morfologia del deposito e sulla corrente ottenuta.

Per ogni velocità sono stati effettuati due differenti deposizioni, nel primo caso la deposizione avveniva direttamente sull'elettrodo, mentre nel secondo caso la prova prevedeva una fase statica iniziale per consentire l'accrescimento di un substrato di dendriti, una volta sviluppati l'elettrodo veniva messo in movimento.

E' stata svolta anche una prova a concentrazione 10 volte inferiore, per valutare l'effetto della riduzione del tenore di ioni rame sulla morfologia del deposito e sulla corrente.

Si è visto che la struttura dendritica ottenuta varia come conformazione in base alla concentrazione della soluzione in cui si forma. Praticamente, le strutture ottenute anticipatamente in condizioni statiche e con concentrazioni più elevate (1.6 gr/l), risultano più idonee, di quelle ottenute a concentrazioni minori (0.160 gr/l), per avere strutture resistenti ed in grado di favorire lo sviluppo successivo.

Al termine di ogni prova è stata analizzata sia la morfologia del deposito, che la corrente ricavata dai grafici I/t .

5.1 CONDIZIONI OPERATIVE

Le condizioni operative scelte in questa prova, sono state definite partendo dai dati degli studi sperimentali sulla cementazione svolti da Wei, Alemany ed altri. Inoltre si è cercato di operare in modo da garantire la confrontabilità con il processo industriale; per tale motivo si è scelta una concentrazione iniziale leggermente superiore a quella tipica dei liscivi industriali contenenti rame da recuperare, e velocità trasversale non troppo elevata.

5.1.1 Velocità trasversale dell'elettrodo

I valori di velocità trasversale dell'elettrodo sono stati fatti variare in un range compreso tra 9.42 cm/min e 188.4 cm/min per le prove a concentrazione pari a 1.6 gr/l.

Per le prove svolte a concentrazione inferiore sono state scelte velocità trasversale comprese in un intervallo compreso tra 9.42 e 49.17 cm/min .

Questa scelta è stata effettuata con due finalità, da una parte quella di garantire la formazione di depositi dendritici, il cui sviluppo è inibito dal movimento; dall'altra quella di permettere la confrontabilità dei risultati con

quelli ottenuti in processi di cementazione con polveri.

Infatti l'aggiunta di polveri impone di mantenere il sistema in condizioni di velocità molto basse, per favorire il trasferimento di massa legato al moto relativo tra le particelle.

Operando in regimi piuttosto lenti inoltre, è molto più facile favorire la formazione e lo sviluppo di strutture dendritiche molto ramificate, che rappresentano l'oggetto di studio di questa tesi.

La velocità trasversale è stata imposta imponendo una velocità di rotazione in rpm sull'apparecchiatura di controllo dell'elettrodo rotante, che funziona come supporto. Il valore in rpm da indicare è calcolato secondo l'equazione (4).

$$v_{\text{trasv}} = 2\pi \cdot r_{\text{er}} \cdot \text{RPM}. \quad (4)$$

con $r_{\text{er}}=0.6$ cm raggio del supporto rotante su cui è ancorata la mina e RPM la velocità in rpm imposta sull'apparecchiatura di controllo.

Tabella 3: Valori velocità di rotazione da imporre sull'RCE per ottenere le corrispondenti velocità trasversali per prove in soluzione 1.6 gr/l

velocità trasversale cm/min	velocità in rpm
9.42	2.5
15.072	4
37.68	10
56.52	15
120.576	32
188.4	50

Tabella 4: Valori velocità di rotazione da imporre sull'RCE per ottenere le corrispondenti velocità trasversali per prove in soluzione 0.160 gr/l

velocità trasversale cm/min	velocità in rpm
9.42	2.5
21.33	5.66
32.29	10
49.17	13

Nelle tabelle 3 e 4 sono riassunti i valori di velocità utilizzati in questa sessione di prove.

5.1.2 Altre condizioni operative

Durante le prove è stato imposto un potenziale pari a -0.9 V mediante l'uso di potenziostato. Le prove sono state realizzate a temperatura ambiente e sono state utilizzate soluzioni a concentrazioni pari a 1.6 gr/l e 0.160 gr/l ottenute secondo la procedura descritta nel capitolo 3.1.4.

Come elettrodi sono stati utilizzati quelli in grafite/Cu trattati secondo la procedura descritta nel capitolo 3.1.2.

Calcolo tempo delle prove

Per le prove su rivestimento senza substrato, il tempo era pari al tempo necessario al deposito di 30 micron di rame sulla superficie immersa, calcolato in base alla corrente media dei primi 600 s secondo la formula sottostante:

$$u_d = \frac{n \cdot PM \cdot i}{z \cdot F \cdot \rho} = 0.0224 \cdot i \quad (5)$$

Nelle equazione (5) si considerano: $n=1$ numero di depositi; $PM=63.55$ gr/mol; $z=2$; $\rho = 8.92$ gr/cm³; $i=4 \cdot I / \pi \cdot 0.7 \text{ mm} = I / 0.2198$ in mA/cm² con I pari alla corrente media dei primi 600 s di prova.

Le prove con substrato avevano durata pari a 6000 s.

Valutazione volume di soluzione

Durante le prove è stato utilizzato un volume di soluzione pari a 250 ml contenuti in un beker da 300 ml al fine di permettere l'immersione della mina e il riutilizzo della stessa soluzione per più depositi.

La scelta del volume di soluzione da utilizzare non è stata casuale ma definita calcolando il numero di deposizioni da 30 micron di rame che potevano essere effettuate su una mina di 0.7 mm immersa per 10 mm, imponendo di variare la concentrazione della soluzione al massimo del 15%, in modo da evitare variazioni di pH.

Ciò è possibile solo nel caso di soluzione a 1.6 gr/l, nel caso a 0.160 gr/l la concentrazione presentava eccessive riduzioni già dopo una sola deposizione, di conseguenza è stato deciso di cambiare la soluzione per ogni prova.

5.2 OPERAZIONI PRELIMINARI

Nell'indagine dell'effetto della velocità trasversale è stato anche analizzato l'effetto della presenza di un substrato dendritico costruito mantenendo la mina in condizioni statiche.

Di seguito sarà descritta la procedura per l'ottenimento del substrato dendritico nei due casi a concentrazione pari a 1.6 gr/l e 0.160 gr/l.

Soluzione a 1.6 gr/l: Per le prove con substrato svolte a 1.6 gr/l il procedimento prevedeva l'inserimento dell'elettrodo in soluzione 1.6 gr/l per una lunghezza di 10 mm, quindi veniva avviata la prova di deposizione a potenziale di -0.9 V imposto con potenziostato per un tempo di 6000 s, mantenendo l'elettrodo fermo per i primi 600s al fine di generare il substrato dendritico.

Soluzione a 0.160 gr/l: Il procedimento utilizzato in presenza di questa concentrazione prevedeva l'immersione dell'elettrodo in soluzione a 1.6 gr/l di Cu⁺⁺ per circa 10 mm ed avviando una deposizione a potenziale imposto di -0.9 V per un tempo di 600 s a elettrodo fermo. Trascorso tale tempo,

la mina veniva estratta dalla soluzione ed immediatamente inserita nella soluzione a concentrazione 0.160 gr/l.

Il procedimento utilizzato per la soluzione a 1.6 gr/l non può essere applicato per la soluzione a 0.160 gr/l poiché la struttura dendritica che si forma in condizioni statiche è molto esile e fragile.

5.3 PROCEDURA OPERATIVA

La procedura operativa di deposizione varia a seconda che si operi in presenza o meno di substrato dendritico ed in base alla concentrazione della soluzione, di seguito saranno descritte le tre procedure.

Prove di deposizione dirette su rivestimento

La procedura applicata per le prove dirette su rivestimento prevedeva l'immersione dell'elettrodo in soluzione a 1.6 gr/l per circa 10 mm, quindi la prova veniva avviata, imponendo un potenziale di -0.9 V mediante il potenziostato e mettendo in movimento la mina.

La prova aveva una durata calcolata in base al tempo necessario per depositare 30 micron di rame sulla superficie in relazione alla corrente media dei primi 600 secondi di prova. Al termine di ogni prova la rotazione veniva arrestata, quindi estratto l'elettrodo dalla soluzione per analizzare la morfologia del deposito ottenuto.

Prove di deposizione con substrato dendritico

Il procedimento operativo per le prove con deposizione su substrato dendritico varia in base alla concentrazione della soluzione.

SOLUZIONE 1.6 gr/l - Per le prove con substrato svolte a 1.6 gr/l il procedimento prevedeva l'inserimento dell'elettrodo di grafite/Cu in soluzione 1.6 gr/l per una lunghezza di 10 mm, quindi veniva avviata la prova di deposizione a potenziale di -0.9 V imposto con potenziostato per un tempo di 6000 s. L'elettrodo veniva mantenuto fermo per i primi 600 s di prova per ottenere il substrato, trascorso questo tempo, veniva messo in movimento a velocità trasversale fissata.

SOLUZIONE 0.160 gr/l - Il procedimento utilizzato in presenza di questa concentrazione prevedeva l'immersione dell'elettrodo con substrato dendritico, ottenuto come detto nel paragrafo 5.2, nel beker con la soluzione a 0.160 gr/l e quindi avviata la prova a potenziale imposto di -0.9 V per 5400 s a velocità trasversale fissata.

Al termine di ogni prova il moto veniva arrestato, quindi estratto l'elettrodo dalla soluzione per analizzare la morfologia del deposito ottenuto.

5.4 RISULTATI OTTENUTI A 1.6 GR/L

In questo capitolo saranno descritte le prove svolte e i risultati ottenuti utilizzando 250ml di soluzione a 1.6 gr/l. Sono state svolte due tipologie di prove, con deposizione su substrato dendritico ottenuto staticamente e con deposizione senza substrato dendritico.

5.4.1 Deposizione senza substrato dendritico

I dati che sono stati raccolti nella tabella seguente, indicano i valori di densità teorici di corrente per unità di superficie e per unità di lunghezza della mina immersa.

Tabella 5: Risultati delle prove sperimentali a diverse velocità trasversali:
Conc.Cu⁺⁺: 1.6 gr/l; Rivestimento 2 micron rame; Potenziale applicato -0.9 V vs SCE; Tempo medio prove: 1 ora e 10 minuti

velocità trasversale cm/min	9.42	15.07	37.68	56.52	120.58	188.4
lunghezza mm	9	8	8	8	10	9
Superficie mm ²	19.78	17.58	17.58	17.584	21.98	19.78
Densità di corrente A/cm · 10 ⁻³	4.08	3.26	3.75	2.64	3.66	3.64
Densità di corrente A/m ²	185.81	148.34	170.53	119.95	166.65	165.5

I dati di densità di corrente contenuti in tabella 5 sono stati ottenuti considerando come superficie quella iniziale dell'elettrodo dopo rivestimento, ottenuta fissando il diametro pari a 0.7 mm.

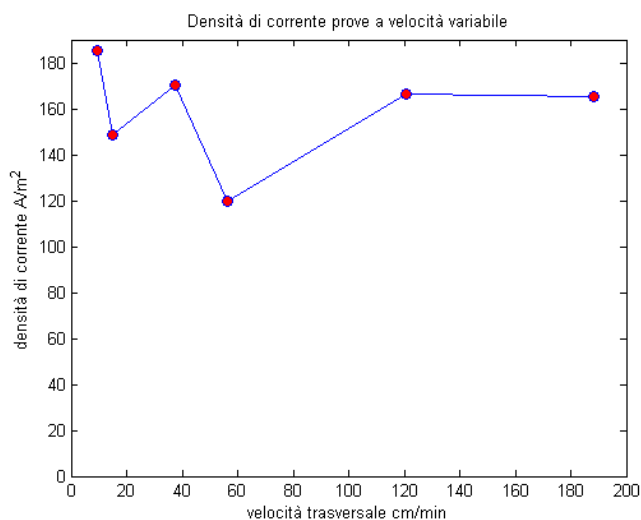


Figura 6: Andamento densità di corrente *teorica* per prove a differenti velocità trasversali. Conc.Cu⁺⁺ 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE, tempo medio delle prove 1 ora e 10 minuti

Come si nota nel grafico 6, i valori di corrente oscillano in un intervallo compreso tra 120 e 190 A/m², la densità di corrente più elevata si presenta

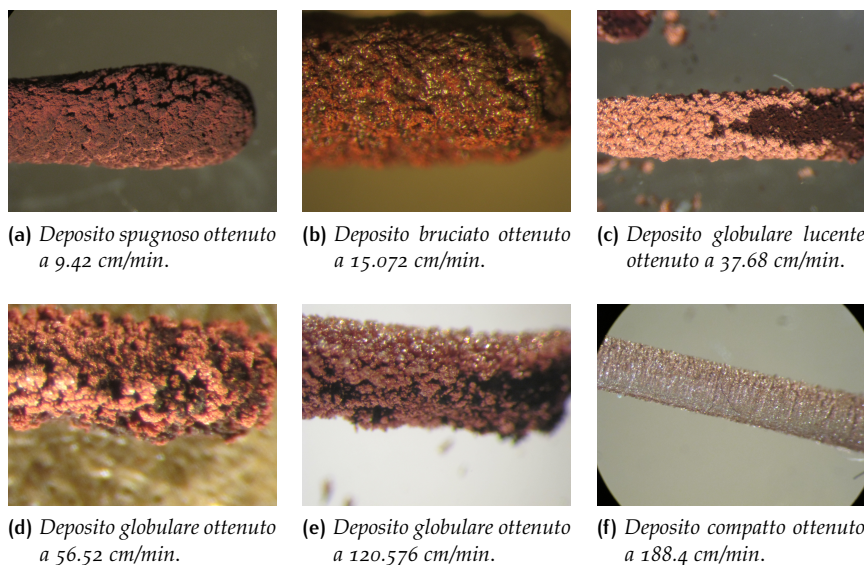


Figura 7: Immagini deposito di rame ottenute con microscopio elettronico. Deposito su rivestimento soluzione 1.6 gr/l, potenziale -0.9 V vs SCE

in corrispondenza di 9.42 cm/min.

Il raggiungimento di elevati valori di densità di corrente, a velocità trasversali medie ed alte, è collegata alla migliore fluidodinamica del sistema, il moto dell'elettrodo favorisce il trasferimento di massa; si nota però che tale condizione si raggiunge e si supera lavorando con un sistema molto più lento, in condizioni molto vicine all'immobilità.

Confrontando i valori a 9.42-37.68-188.4 cm/min, si denota un incremento, seppur lieve, della densità di corrente al decrescere della velocità trasversale $185.81 - 170.53 - 165.5 \text{ A/m}^2$.

Descrizione della morfologia del deposito

Le immagini in figura 7 sono state ottenute fotografando con microscopio elettronico l'elettrodo a fine prova.

Dal punto di vista morfologico si nota una variazione della struttura passando da un deposito dendritico e spugnoso a basse velocità, 9.42-15.072 cm/min, ad una struttura globulare lucente con parti scure a velocità di 37.68-56.52-120.576 cm/min, ad una compatta e lucente a 188.4 cm/min.

La struttura del deposito è molto fragile per velocità di rotazione basse e intermedie (9.42-120.576 cm/min), mentre diviene compatta e resistente ad alte velocità di rotazione. Durante tutte le prove non si sono mai verificate degradazioni del rivestimento. L'aspetto scuro della superficie è correlato ad una cavernosità della struttura, tale particolarità è tipica delle strutture dendritiche o comunque ramificate.

La struttura più scura ottenuta a 9.42 cm/min è molto flessibile ed oscilla durante il moto dell'elettrodo mentre le strutture più lucenti, ottenute a ve-

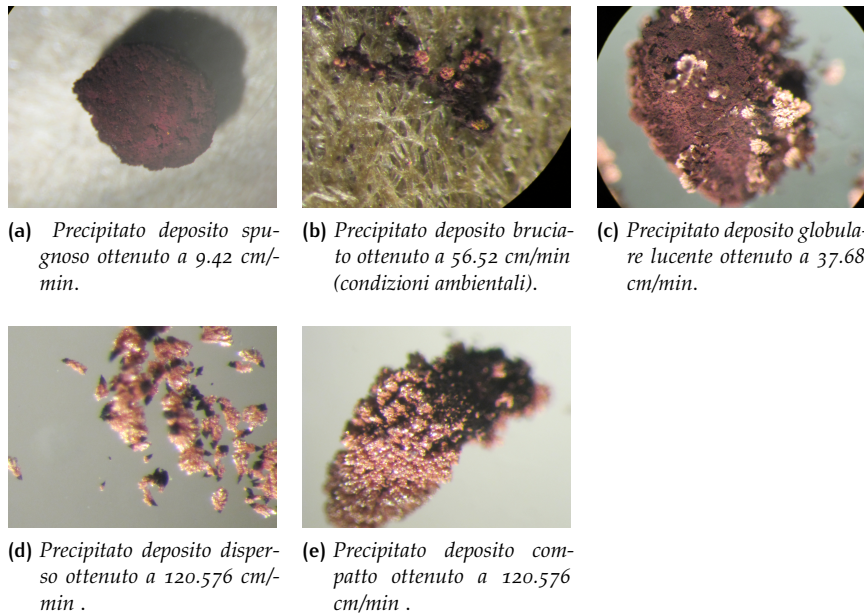


Figura 8: Immagini precipitato deposito di rame ottenute con microscopio elettronico. Deposito su rivestimento, soluzione 1.6 gr/l, Potenziale -0.9 V vs SCE

locità maggiori di 56.52 cm/min, sono statiche e rigide.

Il rivestimento ottenuto si infragisce al decrescere della velocità trasversale, lo strato di rame depositato si decompone parzialmente durante l'estrazione del provino e in fase di reinserimento in soluzione per l'analisi al microscopio, creando un deposito che precipita sul fondo.

I depositi più scuri si degradano essiccandosi in condizioni ambientali in assenza di soluzione, lasciando uno strato irregolare opaco con piccoli crateri; le strutture più brillanti globulari si decompongono durante la manipolazione e si distaccano parzialmente dalla mina, mentre il deposito ottenuto a 188.4 cm/min appare molto compatto e non si decompone.

Descrizione deposito distaccato

Durante la fase di analisi della struttura del rivestimento effettuata al microscopio ottico, negli elettrodi trattati a velocità comprese tra 9.42 e 120.576 cm/min si è verificato il distacco di parti di deposito di rame, che sono precipitate.

La morfologia di tali depositi varia al variare della velocità come si vede dalla figura figura 8.

L'immagine del precipitato a 56.52 cm/min è stata ottenuta a condizioni ambientali, in assenza di soluzione, infatti il precipitato appare opaco mentre le altre sono state ottenute mantenendo il precipitato in soluzione.

Il precipitato si è formato in seguito a movimenti dell'elettrodo in fase di analisi al microscopio. La figura 11 rappresenta il precipitato compatto

che si è distaccato dalla mina trattata a 120.576 cm/min durante la fase di estrazione dalla soluzione.

Il precipitato che si ottiene a basse velocità di 9.42 - 15.072 cm/min è piuttosto scuro spugnoso e compatto; mentre a velocità intermedie ha una struttura globulare lucente nella parte più esterna e scura nella parte a contatto diretto con la mina.

Mantenendo il deposito in condizioni ambientali si assiste ad una disgregazione completa della struttura scura che diviene simile a fango, i globuli lucenti restano invece ben visibili. Ciò avviene nelle strutture ottenute a velocità tra 9.42 e 56.52 cm/min che presentano parti scure e spugnose e parti lucenti.

A velocità di 120.576 cm/min la struttura è molto lucente e il precipitato disperso sul fondo appare simile ad un ramo dendritico lucente e smussato nella parte esterna a contatto con la soluzione, mentre l'apice interno adeso alla mina appare molto scuro. Tale precipitato si essicca in condizioni ambientali senza degradare la propria struttura.

Descrizione andamento corrente

In Appendice A sono riportate le cronoamperometrie di tutte le prove svolte, analizzando tali grafici si evidenzia un comportamento differente della corrente al variare della velocità trasversale. L'irregolarità del grafico, che presenta picchi di massimo e di minimo della corrente per tutta la durata della prova, è dovuta al movimento dell'elettrodo che varia la propria posizione rispetto al controelettrodo e all'elettrodo di riferimento.

I vari sistemi seppure in tempi e in modi differenti raggiungono tutti quanto valori finali di correnti di picco massimo uguali o maggiori di 4 mA.

A livello macroscopico il grafico della corrente della prova a 9.42 cm/min

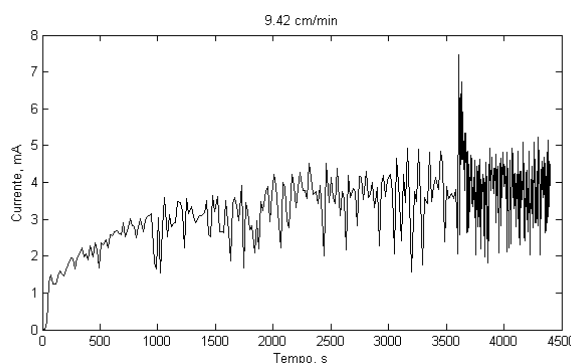


Figura 9: Andamento corrente prova a velocità di 9.42 cm/min. Conc. Cu^{++} 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

in figura 9 mostra un andamento crescente nel tempo della corrente da valori di 1mA fino a valori di 4 mA di picco massimo. Il raggiungimento di tale valore si ha dopo circa 2250 s. Tale comportamento si presenta anche per le prove svolte a 15.072 e 37.68 cm/min, in particolare nel primo

caso 4 mA si raggiungono dopo circa 2700 s e nel secondo dopo circa 2500 s.

Le altre prove svolte a 56.52-120.576-188.4 cm/min, non mostrano un andamento crescente nel tempo simile a quello mostrato in figura 9 [nella pagina precedente](#), bensì un andamento costante nel tempo come quello in figura 10, in pratica si raggiungono valori di 4mA in tempi molto brevi, dopo circa 250 s dopodiché la corrente si assesta a quel valore di picco massimo.

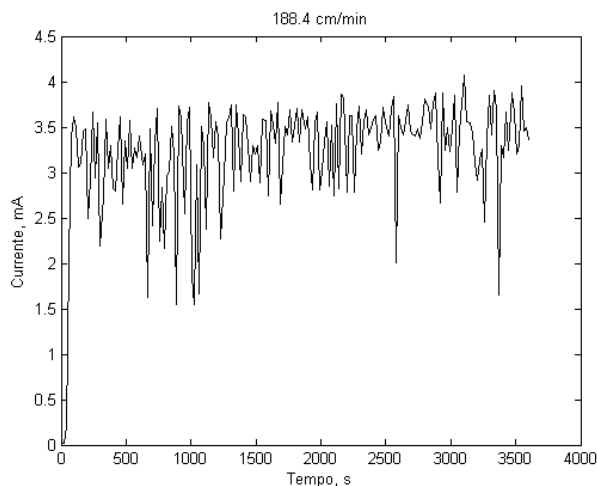


Figura 10: Andamento corrente prova a velocità di 188.4 cm/min. Conc.Cu⁺⁺ 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

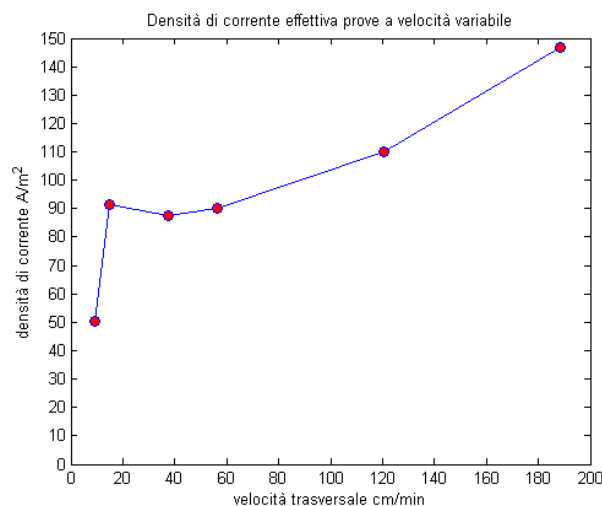


Figura 11: Andamento densità di corrente *effettiva* prove a velocità trasversale variabile. Conc.Cu⁺⁺ 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

Si evince dalla tabella 6 [nella pagina seguente](#) che sia in condizioni di elevata velocità che di minima velocità i valori di corrente sono confrontabili, ed il regime quasi statico (9.42 cm/min) permette di raggiungere valori di

Tabella 6: Risultati corrente per unità di lunghezza delle prove sperimentali a diverse velocità trasversali: Conc.Cu⁺⁺:1.6 gr/l; Rivestimento 2 micron rame; Potenziale applicato -0.9 V vs SCE; Tempo medio prove: 1 ora e 10 minuti

velocità trasversale cm/min	9.42	15.07	37.68	56.52	120.58	188.4
I_{media} A/cm · 10 ⁻³	4.08	3.26	3.75	2.67	3.66	3.54
I_{min} A/cm · 10 ⁻³	1.6	1.87	1.84	2.5	3	3.98
I_{max} A/cm · 10 ⁻³	5.56	5	5.81	4.4	4.2	4.44

Tabella 7: Dati geometrici e di corrente per prove a diverse velocità trasversali: Conc.Cu⁺⁺:1.6 gr/l; Rivestimento 2 micron rame; Potenziale applicato -0.9 V vs SCE; Tempo medio prove: 1 ora e 10 minuti

velocità trasversale cm/min	9.42	15.07	37.68	56.52	120.58	188.4
Diametro finale mm	2.57	1.14	1.36	0.93	1.06	0.79
Superficie deposito mm ²	72.71	28.58	34.21	23.36	33.35	22.32
Lunghezza deposito mm	9	8	8	8	10	9
Corrente A/cm · 10 ⁻³	4.08	3.26	3.75	2.64	3.66	3.54
Densità di corrente A/m ²	50.55	91.27	87.65	90.29	111.8	146.7

corrente per unità di lunghezza leggermente più elevati.

La figura 11 nella pagina precedente rappresenta l'andamento della densità di corrente effettiva ottenuta valutando la superficie finale della mina a fine prova mediante le immagini come descritto nel capitolo 3.5.

In tabella 7 sono raccolti i dati geometrici effettivi finali dell'elettrodo e i valori di densità di corrente. Da questi dati si nota un incremento della densità di corrente effettiva al crescere della velocità trasversale, questo andamento è correlato alla diminuzione della dimensione del diametro della mina passando da prove a 9.42 cm/min a prove a 188.4 cm/min.

Come si vede dal grafico in figura 11 nella pagina precedente la densità di corrente presenta una zona di plateau in corrispondenza di velocità trasversali comprese fra 15.072-56.52 cm/min.

5.4.2 Deposizione con substrato dendritico

Nella seconda sessione di prove è stato indagato l'effetto della presenza di un substrato dendritico sulla corrente e sulla morfologia del deposito. Le velocità trasversali scelte sono le stesse utilizzate nella sessione precedente.

I dati contenuti nella tabella 8 nella pagina seguente indicano i valori di densità di corrente teorica per unità di superficie e di lunghezza dell'elettrodo immerso. Anche in questo caso i dati di corrente teorica sono stati ottenuti considerando il diametro pari a quello iniziale di 0.7mm.

I valori contenuti nel grafico in figura 12 nella pagina successiva mostrano un'oscillazione della corrente media intorno a valori compresi in un range

Tabella 8: Risultati delle prove sperimentali a diverse velocità trasversali in presenza di substrato dendritico: Conc.Cu⁺⁺:1.6 gr/l; Rivestimento 2 micron rame; substrato ottenuto per 600 s a condizioni statiche, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE; Tempo medio prove: 6000 s

velocità trasversale cm/min	9.42	15.07	37.68	56.52	120.58	188.4
Lunghezza mm	10	9	8	9	10	9
Superficie fittizia mm ²	19.78	17.58	17.58	17.58	21.98	19.78
Corrente A/cm · 10 ⁻³	4.28	4.11	4.06	3.08	3.91	3.85
Densità di corrente teorica A/m ²	194.9	187.38	184.55	140.06	177.9	175.03

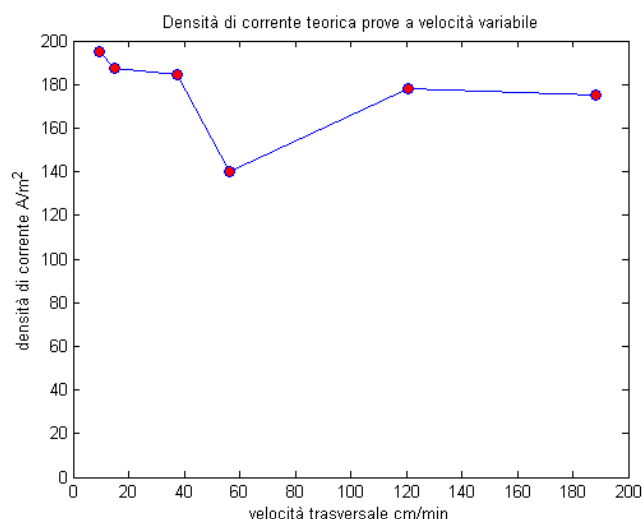


Figura 12: Andamento densità di corrente *teorica* per prove a differenti velocità trasversali in presenza di substrato dendritico. Conc.Cu⁺⁺ 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Substrato dendritico ottenuto staticamente, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE, tempo medio delle prove 6000 s

tra 140 e 195 A/m², anche in questa serie di prove la densità maggiore si ottiene a 9.42 cm/min, mentre il più basso a 37.68 cm/min.

I valori ad elevata velocità trasversali sono confrontabili con quelli ottenuti a condizioni di moto molto lento, l'andamento della corrente cresce al decrescere della velocità trasversale.

Descrizione della morfologia del deposito

La figura 13 nella pagina seguente mostra le morfologie dei depositi ottenuti

Analizzando le immagini, si denota un passaggio da una struttura spugnosa scura e flessibile a velocità di comprese tra 9.42 cm/min e 37.68 cm/min, ad una struttura scura punteggiata da globuli lucenti a velocità di 56.52 cm/min, fino ad ottenere strutture globulari lucenti a velocità maggiori.

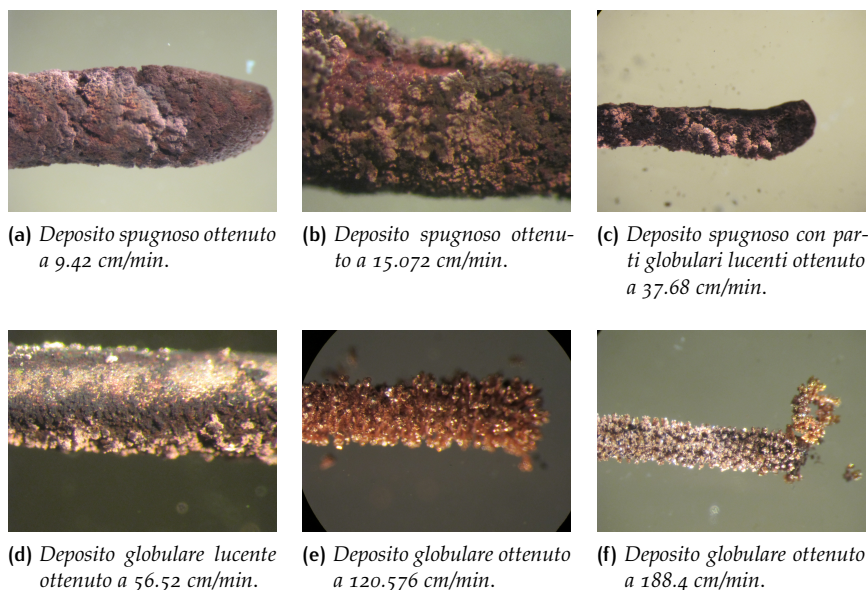


Figura 13: Immagini deposito di rame su substrato dendritico ottenute con microscopio elettronico in soluzione a 1.6 gr/l - Potenziale -0.9 V vs SCE

L'aspetto scuro delle superfici indica la formazione di un deposito dendritico, o comunque ramificato; le superfici ottenute a velocità dell'ordine di 120.576 - 188.4 cm/min hanno un aspetto lucente ma non compatto, come se le ramificazioni si fossero arrotondate a contatto con la soluzione durante il movimento.

I depositi scuri ottenuti a velocità tra 9.42 - 97.68 cm/min sono molto flessibili e oscillano durante il movimento dell'elettrodo.

Tutti i depositi sono molto fragili e in fase di analisi parte del deposito si distacca precipitando sul fondo.

Descrizione precipitato deposito ottenuto

Il rivestimento si decompone durante tutte le prove, il precipitato ottenuto varia molto la sua struttura passando da una morfologia spugnosa e scura a velocità di 9.42 cm/min ad una struttura simile a grappoli, a velocità di 120.576 - 188.4 cm/min, i dendriti mostrano una parte scura corrispondente alla parte a contatto con la mina, e una parte a contatto con la soluzione arrotondata e lucente.

In figura [14 nella pagina successiva](#) sono mostrati i depositi ottenuti, come si nota all'aumentare della velocità i depositi tendono a decomporsi in parti più piccole e rigide.

Descrizione andamento corrente

In appendice A sono riportate le cronoamperometrie delle varie prove svolte, in questa sessione di prove, come in tutte, l'irregolarità del grafico, che presenta picchi di massimo e di minimo della corrente, è dovuta al movimento dell'elettrodo durante la prova, che varia la propria posizione

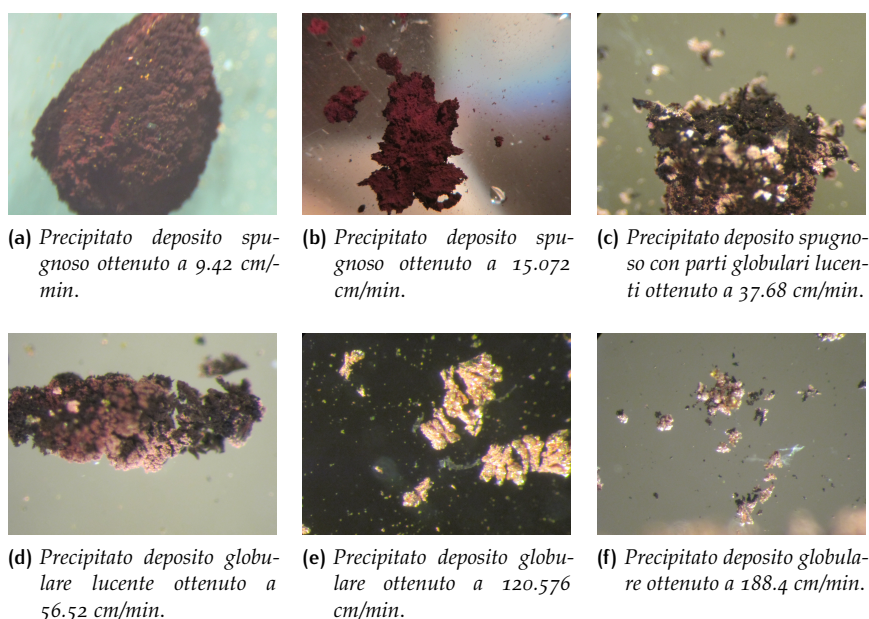


Figura 14: Immagini precipitato deposito di rame su substrato dendritico ottenute con microscopio elettronico in soluzione a 1.6 gr/l

rispetto al controelettrodo e all'elettrodo di riferimento.

Tabella 9: Dati geometrici e di corrente effettiva per prove a diverse velocità trasversali in presenza di substrato dendritico: Conc.Cu⁺⁺:1.60 gr/l; Rivestimento 2 micron rame; Potenziale applicato -0.9 V vs SCE; Tempo medio prove: 6000 s

velocità trasversale cm/min	9.42	15.07	37.68	56.52	120.58	188.4
Diametro finale mm	2.59	1.65	1.32	0.9977	1.23	1.1
Superficie deposito mm ²	81.33	46.71	33.13	28.19	38.78	31.09
Lunghezza mm	10	9	8	9	10	9
Corrente A/cm · 10 ⁻³	4.28	4.11	4.06	3.08	3.91	3.85
Densità di corrente A/m ²	52.67	79.35	97.95	95.33	100.82	111.37

La corrente media assume valori molto elevati compresi fra 3.07 A/cm e 4.28 A/cm.

I valori maggiori di corrente si raggiungono alla velocità più bassa, pari a 9.42 cm/min, valori confrontabili con quelli ottenuti a velocità più elevate.

In tabella 9 sono contenuti i valori di corrente per unità di lunghezza di deposito ottenuto.

La figura 15 nella pagina successiva indica i valori effettivi della densità di corrente, i valori sono confrontabili e contenuti in un range fra 50 e 110 A/m².

I tempi di raggiungimento di valori stazionari sono dell'ordine dei 1000 s per le prove effettuate a velocità di 120.58 -188.4 cm/min come mostra la figura 16 nella pagina seguente, mentre a velocità inferiori il sistema neces-

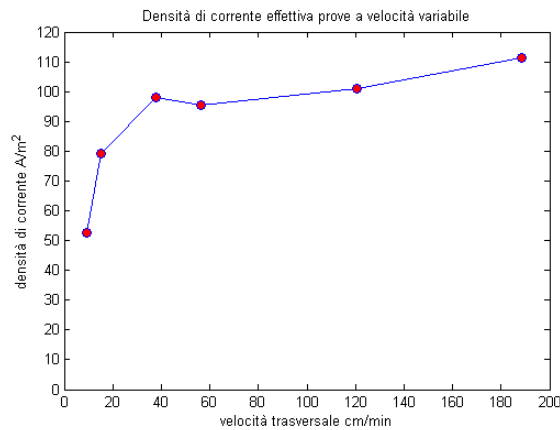


Figura 15: Andamento densità di corrente *effettiva* prove a velocità trasversale variabile in presenza di substrato dendritico. Conc. Cu^{++} 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

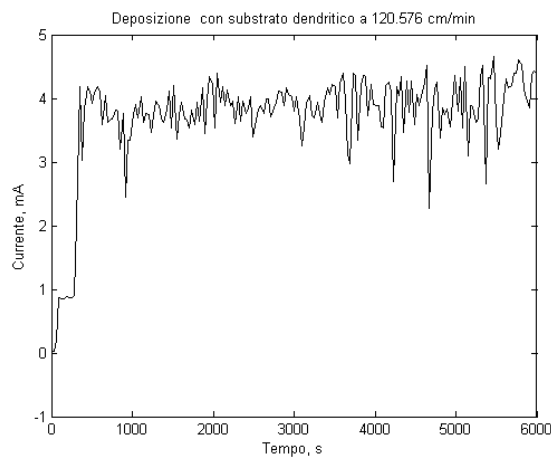


Figura 16: Cronoamperometria prova a 120.576 cm/min con substrato dendritico. Conc. Cu^{++} 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

sita di più tempo, si raggiungono valori dell'ordine dei 3000 s come mostra la figura [17 nella pagina successiva](#).

La presenza di un substrato dendritico migliora la capacità del sistema di sviluppare dendriti anche a velocità più alte, perciò tutte le prove successive saranno scolate effettuando la deposizione su elettrodo con substrato dendritico, ottenuto secondo la procedura descritta a pagina [23](#) per la soluzione a 0.160 gr/l.

5.5 RISULTATI OTTENUTI A CONCENTRAZIONE DI 0.160 GR/L

In questa serie di prove la deposizione è stata svolta al fine di valutare l'effetto di una marcata riduzione di concentrazione sulla corrente e sulla

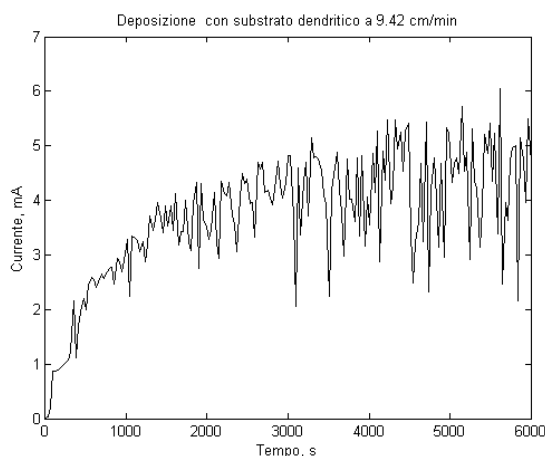


Figura 17: Cronoamperometria prova a 9.42 cm/min con substrato dendritico. Conc.Cu⁺⁺ 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

morfologia.

La deposizione è stata svolta su substrato dendritico.

I dati di corrente media e di densità di corrente ottenuta, sono dieci volte inferiori a quelli ottenuti a concentrazione di 1.6 gr/l a causa della minore concentrazione.

Tabella 10: Risultati delle prove sperimentali a diverse velocità trasversali con substrato dendritico: Conc.Cu⁺⁺:0.160 gr/l; Rivestimento 2 micron rame; Potenziale applicato -0.9 V vs SCE; Tempo medio prove: 5400 s

velocità trasversale cm/min	9.42	21.33	32.29	49.17
lunghezza mm	9	10	11	10
Superficie mm ²	19.78	21.98	24.18	21.98
Corrente A/cm · 10 ⁻³	0.36	0.308	0.537	0.502
Densità di corrente teorica A/m ²	18.2	14.01	22.2	22.84

I dati di densità di corrente teorica contenuti in tabella 10 sono stati ottenuti considerando come superficie quella iniziale dell'elettrodo dopo rivestimento, ottenuta fissando il diametro pari a 0.7mm

I valori mostrati in 18 nella pagina successiva sono contenuti in un intervallo molto ristretto compreso tra 15 A/m² e 23 A/m².

Anche in tali prove si conferma quanto ottenuto a concentrazioni maggiori, infatti i valori di densità di corrente ottenuti a 9.42 cm/min sono molto prossimi a quelli ottenuti a 49.17 cm/min.

Descrizione della morfologia del deposito

Le immagini in figura 19 a pagina 37 mostrano la morfologia dei depositi, ottenuta mediante fotografia al microscopio ottico. Le strutture sono tutte

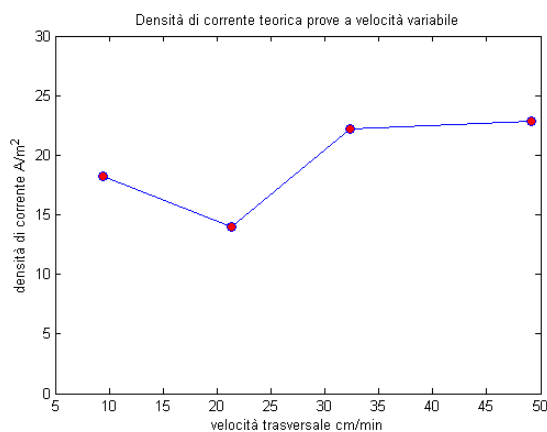


Figura 18: Densità di corrente teorica ottenuta durante le prove con substrato dendritico. Conc.Cu⁺⁺ 0.160gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

spugnose e flessibili, anche se meno voluminose rispetto a quelle ottenute in soluzione con concentrazione maggiore. Sono strutture molto fragili che si distaccano in parte durante la manipolazione, precipitando sul fondo del beker.

Descrizione deposito distaccato

Il deposito che si distacca è molto flessibile ed esile, simile a del muschio, si è formato in tutte le prove durante la fase di manipolazione, precipitando sul fondo del beker. In figura 20 nella pagina successiva sono mostrate le immagini di alcuni depositi fotografati.

Descrizione andamento corrente

Le cronoamperometrie di queste quattro prove, contenute in appendice A, non mostrano un andamento tendente ad un valore stazionario, bensì un andamento crescente nel tempo, un esempio è mostrato in fig 21 a pagina 38.

Per ottenere i valori di densità di corrente reale rappresentati in figura 22 a pagina 38 è stato preso un valore medio di corrente valutato negli ultimi 1000 s di prova.

Tabella 11: Risultati corrente per unità di lunghezza delle prove sperimentali a diverse velocità trasversali: Conc.Cu⁺⁺:0.160 gr/l; Rivestimento 2 micron rame; Substrato dendritico ottenuto staticamente, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE; Tempo medio prove: 5400 s

velocità trasversale cm/min	9.42	21.33	32.29	49.17
$I_{media} \text{ A/cm} \cdot 10^{-3}$	0.36	0.308	0.537	0.502
$I_{min} \text{ A/cm} \cdot 10^{-3}$	0.304	0.271	0.45	0.42
$I_{max} \text{ A/cm} \cdot 10^{-3}$	0.39	0.334	0.64	0.57

La corrente media assume valori in linea con quanto atteso in presenza di concentrazione dieci volte inferiori, sono infatti compresi in un range tra

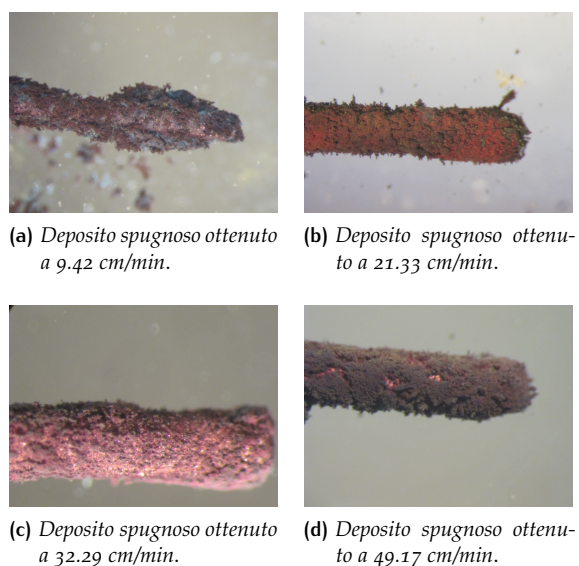


Figura 19: Immagini deposito di rame su substrato dendritico ottenute con microscopio elettronico in soluzione a 0.160gr/l di Cu^{++} - Potenziale 0.9 V vs SCE

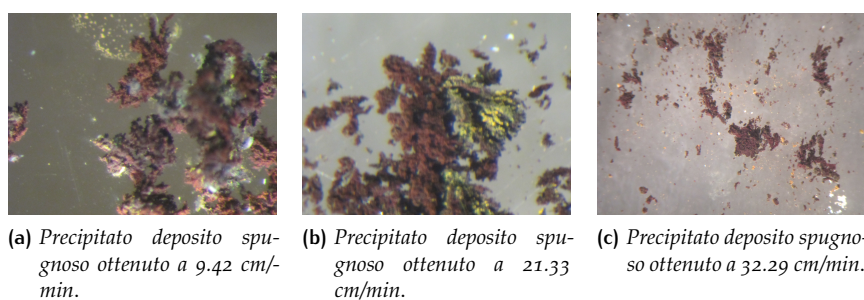


Figura 20: Immagini precipitato deposito di rame su substrato dendritico ottenute con microscopio elettronico in soluzione 0.160 gr/l - Potenziale 0.9 V vs SCE

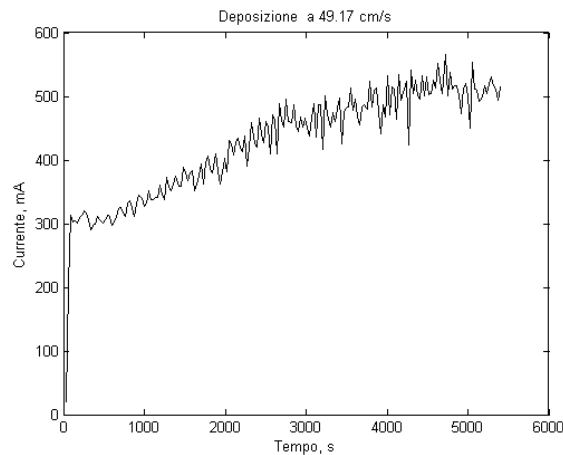


Figura 21: Cronoamperometria prova a 57.36 cm/min con substrato dendritico. Conc. Cu^{++} 0.160 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

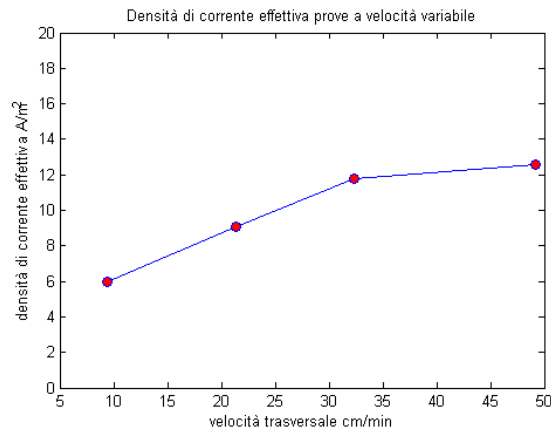


Figura 22: Andamento densità di corrente *effettiva* prove a velocità trasversale variabile. Conc. Cu^{++} 0.160 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

0.33 mA e 0.5 mA come mostra la tabella 11 a pagina 36. I valori sono confrontabili fra loro, non si presenta una marcata differenza legata alla velocità trasversale.

In tabella 12 nella pagina successiva sono raccolti i dati geometrici effettivi finali della mina rivestita e i valori di densità di corrente. Da questi dati si nota un incremento della densità di corrente effettiva al crescere della velocità di rotazione, questo andamento è correlato alla diminuzione della dimensione del diametro della mina passando da prove a 9.42 cm/min a prove a 49.17 cm/min.

I valori ottenuti a velocità superiori a 120.576 cm/min non possono essere presi in considerazione, dato che la morfologia del deposito non risulta dendritica, quindi l'effetto sulla velocità di deposizione in termini di corrente risulta non confrontabile.

Tabella 12: dati geometrici e di corrente per prove a diverse velocità trasversali: Conc.Cu⁺⁺:0.160 gr/l; Rivestimento 2 micron rame; Potenziale applicato -0.9 V vs SCE; Tempo medio prove: 5400 s

velocità trasversale cm/min	9.42	21.33	32.29	49.17
Diametro finale mm	1.870	1.199	1.320	1.271
Superficie deposito mm ²	58.938	33.88	45.59	39.91
Lunghezza deposito mm	10	9	11	10
Corrente A/cm · 10 ⁻³	0.36	0.308	0.537	0.502
Densità di corrente A/m ²	6	9.1	11.8	12.58

5.6 RISULTATI SUPERFICIE ATTIVA

Analizzando le figure che mostrano i depositi è evidente il sorprendente incremento della superficie attiva in presenza di strutture dendritiche.

L'incremento è stato valutato con la formula (6)

$$I = \frac{d_{\text{super}} - d_{\text{teor}}}{d_{\text{teor}}} \quad (6)$$

Con d_{super} il diametro del deposito valutato a fine prova e d_{teor} il diametro teorico iniziale pari a 0.730 mm

Le figure 23 e 24 nella pagina successiva mostrano l'aumento della superficie ottenuta durante le varie prove.

L'incremento a concentrazione minore è più basso rispetto al caso a concentrazione più elevata, ciò è dovuto alla struttura dendritica più esile e meno voluminosa.

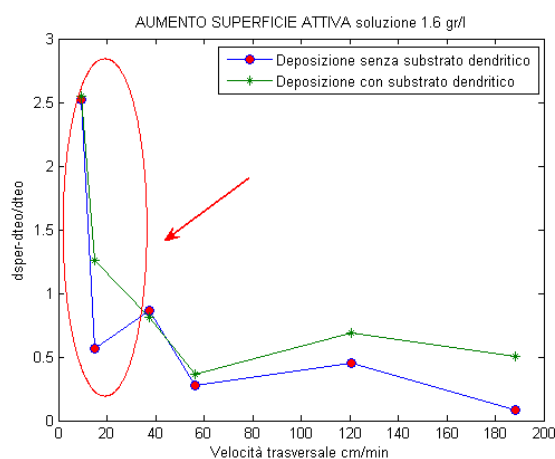


Figura 23: Aumento superficie attiva - Prove a velocità variabile in soluzione a 1.60 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

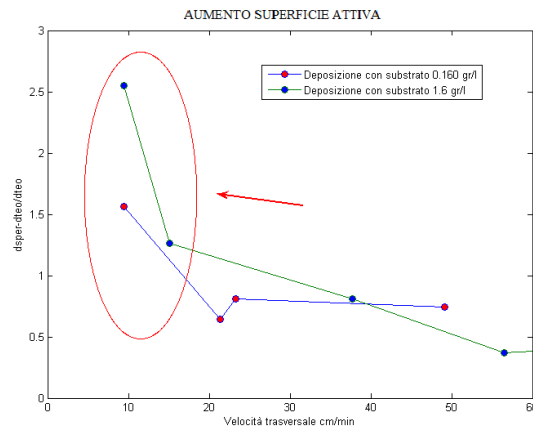


Figura 24: Aumento superficie attiva - Prove a velocità variabile in soluzione a 1.60 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

5.7 RISULTATI VELOCITÀ DI RECUPERO

I valori di densità di corrente per unità superficiale non possono essere considerati, dato che i valori di superficie attiva effettivi non sono identici a quelli che si hanno in fase di deposizione, poichè la struttura dendritica durante l'estrazione si compatta.

Per poter valutare la velocità di recupero si prende quindi in analisi la corrente per unità di lunghezza, che permette di avere un valore di recupero più veritiero.

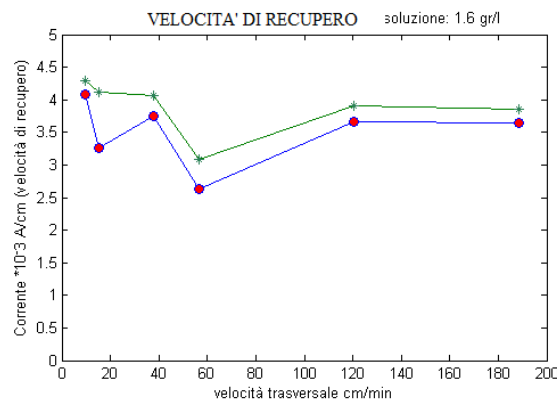


Figura 25: Corrente per unità di lunghezza prove a velocità trasversale variabile. Conc. Cu^{++} 1.60 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

La figura 25 mostra l'andamento dei valori di corrente per unità di lunghezza delle prove svolte a velocità comprese tra 9.42 e 56.52 cm/min, come si nota i valori a velocità più bassa risultano confrontabili con quelli ottenuti a velocità maggiori. Si nota anche che la presenza del substrato incrementa i valori di corrente, ma non in modo marcato.

La figura 26 nella pagina successiva mostra i valori di corrente per unità

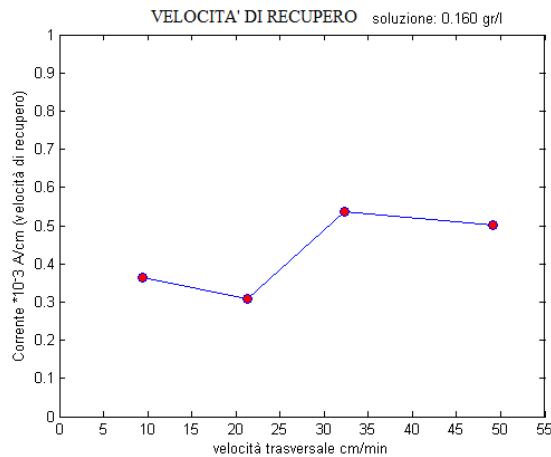


Figura 26: Corrente per unità di lunghezza prove a velocità trasversale variabile. Conc. Cu^{++} 0.160 gr/l, rivestimento 2 micron Cu, Potenziale applicato -0.9 V vs SCE

di lunghezza ottenuti a velocità comprese tra 9.42 - 49.17 cm/min con soluzione a concentrazione 10 volte inferiore. I valori, come atteso, risultano pari ad un decimo di quelli delle prove precedenti, in questo caso le correnti sono molto vicine come valori, sia che si operi a bassa, che ad elevata velocità.

Dato che i valori di corrente sono elevati in presenza di substrato e a velocità bassa, la prossima serie di prove sarà effettuata con substrato dendritico a velocità trasversali pari a 9.42 cm/min, valutando il solo effetto della concentrazione; al fine di analizzare come varia la corrente che attraversa il sistema e la morfologia del deposito in funzione del tenore di ioni rame presente in soluzione.

5.8 RISULTATI GLOBALI

Da questa sessione di prove possiamo concludere che la presenza del substrato dendritico favorisce lo sviluppo di strutture dendritiche ed intermedie (globulari non compatte) mostrate in figura 13 a pagina 32 anche a velocità più elevate, rispetto ad una deposizione diretta su rivestimento.

L'utilizzo di soluzioni a concentrazioni più basse per la formazione del substrato, oltre ad incidere sulla corrente media, che risulterà ovviamente più bassa, incide anche sulla struttura del deposito che, seppur dendritica, risulta meno voluminosa e più esile.

Operare in regimi di velocità lenti, non abbatte i valori di corrente, anzi, in tutte le prove sono stati ottenuti valori simili alle prove a velocità più elevata sia in presenza di soluzioni ad elevata concentrazione che a concentrazione inferiore.

6

PROVE EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE Cu^{++}

In questo capitolo saranno descritte le prove svolte utilizzando soluzioni a concentrazioni differenti.

Sono state svolte due prove a concentrazioni pari a 0.160 gr/l e 1.6 gr/l per un tempo pari a 7 ore e una per 22 ore a 0.160 gr/l al fine di valutare la capacità del sistema di raggiungere valori stazionari di corrente. Infatti, nelle prove precedenti a bassa concentrazione la cronoamprometria ottenuta mostrava un andamento crescente per tempi dell'ordine dei 5400s, mentre nelle prove a 1.6 gr/l lo stazionario si raggiungeva dopo tempi dell'ordine dei 1000 s.

In seguito a tali prove, che possono essere considerate di taratura, sono state effettuate indagini a concentrazioni variabili, per tempi dell'ordine delle 48 ore.

Al fine di mantenere la soluzione a concentrazione costante per tutta la prova è stato utilizzato un volume di 2 l, poiché la soluzione utilizzata pari a 250 ml, mostrava una riduzione in concentrazione di ioni rame abbastanza sostenuta già dopo 7 ore .

I dati di corrente sono stati ricavati sia attraverso le cronoamperometrie registrate dal calcolatore connesso al potenziostato, sia attraverso i dati registrati dal calcolatore connesso al multimetro, che rileva i dati di tensione del sistema con intervallo di 10 s.

6.1 CONDIZIONI OPERATIVE

Le scelte operative effettuate in questa sessione di prove sono connesse ai risultati sperimentali evidenziati nelle prove precedenti. Sulla base dei risultati ottenuti nelle prove sulla velocità trasversale si è scelto di operare con elettrodi rivestiti da substrato dendritico al fine di favorire la formazione dei dendriti.

Inoltre è stata scelta la velocità trasversale più bassa come condizione di moto, in modo da operare in condizioni quasi statiche che ne favoriscono lo sviluppo.

6.1.1 Concentrazione della soluzione

La soluzione di solfato di rame utilizzata durante tali prove aveva concentrazioni differenti di ioni Cu^{++} contenute nell'intervallo compreso tra 0.04 gr/l e 0.8 gr/l.

La concentrazione della soluzione influenza molto la densità di corrente che attraversa il sistema e le proprietà della struttura del deposito.

Si è già visto nella precedente sessione di prove come una riduzione di 10 volte della concentrazione abbia portato a regimi di corrente pari a $1/10$ di quelli a concentrazione maggiore, inoltre la struttura appare molto meno voluminosa e con tempi di raggiungimento di condizioni stazionarie molto elevati (cfr pagina 36).

La concentrazione iniziale rispecchia quelle che si hanno nei liscivi industriali, valutare l'effetto su soluzioni ancora più diluite permette di analizzare il comportamento del sistema in condizioni di recupero più difficoltose, indagando quale sia il limite operativo in termini di concentrazione di ioni Cu^{++} per il procedimento di deposizione adottato in questo lavoro sperimentale.

Le concentrazioni della soluzione a fine prova sono state valutate mediante l'utilizzo dello spettrofotometro descritto nel capitolo 2.

6.1.2 Altre condizioni operative

Durante le prove è stato imposto un potenziale pari a -0.9 V mediante l'uso di potenziostato. Come elettrodi sono stati utilizzati quelli in grafite/Cu trattati secondo la procedura descritta nel capitolo 3.1.2. Le prove hanno avuto durata pari a 7 ore nella prima sessione a concentrazione pari a 0.160 gr/l e 1.6 gr/l , e a 22 ore per la prova a 0.160 gr/l per valutare la variazione di concentrazione.

Per le altre prove nell'intervallo $0.04\text{--}0.8\text{ gr/l}$ sono stati adottati tempi dell'ordine delle 48 ore. In una prova a 0.8 gr/l è stato imposto un potenziale di -1 V . Tutte le prove sono state svolte a temperatura ambientale.

Le varie soluzioni sono state ottenute secondo procedura descritta nel capitolo 3.1.4.

Volume della soluzione

Nelle prove svolte per tempi di 7 e 22 ore si opera con 250 ml di soluzione contenuti in un beker da 300 ml .

Successivamente, dato che dopo 22 ore la soluzione presentava una riduzione di concentrazione di circa la metà, è stato deciso di operare con un volume di 2 l di soluzione, contenuti in un recipiente da tre litri, in modo tale da garantire la corretta immersione della mina e il mantenimento di valori costanti di concentrazione.

6.2 OPERAZIONI PRELIMINARI

Tutte le prove sono state svolte utilizzando elettrodi con un substrato dendritico ottenuti con il procedimento descritto nel capitolo 5.2 per la soluzione a 0.160 gr/l .

6.3 PROCEDURA OPERATIVA

La procedura operativa di queste prove sperimentali prevedeva l'immersione della mina pretrattata e rivestita con substrato dendritico per una lunghezza di 10 mm nella soluzione a differente concentrazione.

Quindi veniva avviata la prova a velocità di 9.42 cm/min , imposta mediante l'apparecchiatura di controllo dell'elettrodo rotante, e a potenziale controllato pari a -0.9 V , imponendolo mediante il potenziostato. Tutti i dati di corrente sono stati registrati sul calcolatore connesso al potenziostato, mentre i dati di tensione sono stati registrati sul calcolatore connesso al multimetro.

Durante lo svolgimento di alcune prove è stato necessario sostituire la batteria del multimetro, per questo vi sono alcune lacune di dati della tensione.

Ogni prova aveva una durata imposta sul potenziostato pari a *7 ore* nelle prime due prove, *22 ore* nella terza prova e *48 ore* in tutte le altre; al termine della prova, l'elettrodo veniva fermato quindi estratto e analizzato al microscopio.

6.4 RISULTATI OTTENUTI PROVE PER 48 ORE

Le prove svolte per tempi di 48 ore hanno mostrato dei tempi di raggiungimento dello stazionario dell'ordine delle 5 ore, inoltre le cronoamperometrie indicano un andamento ciclico della corrente che attraversa il sistema come mostrano le figure 27, 28 nella pagina seguente.

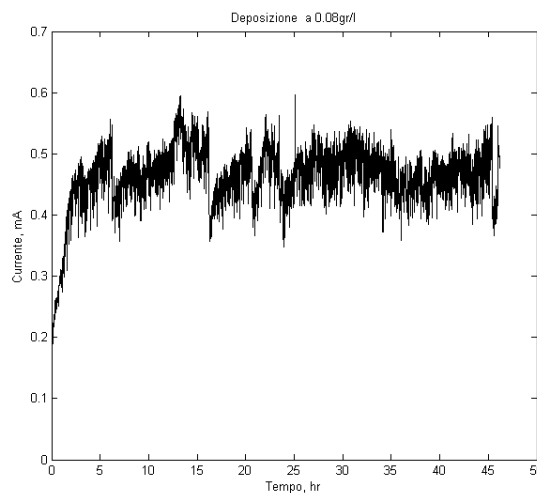


Figura 27: Cronoamperometria deposizione per 48 ore soluzione 0.08 gr/l: potenziale catodico pari a -0.9 V vs SCE, elettrodo rivestito con 2 micron di rame e con substrato dendritico, velocità trasversale: 9.42 cm/min

I tempi di durata di ogni ciclo variano da soluzione a soluzione per concentrazioni che vanno da 0.04 gr/l a 0.48 gr/l. La soluzione a 0.8 gr/l non

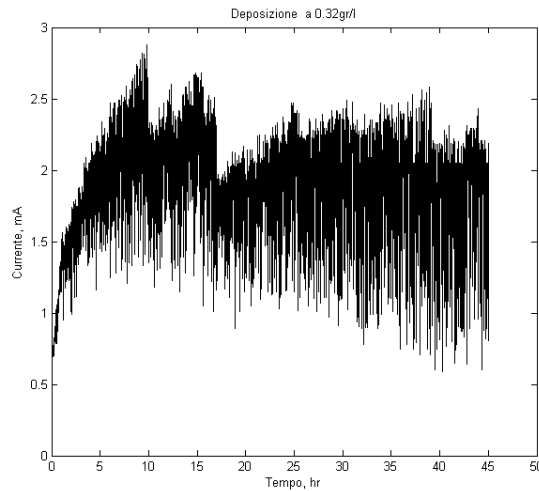


Figura 28: Cronoamperometria deposizione per 48 ore soluzione 0.32 gr/l: potenziale catodico pari a -0.9 V vs SCE, elettrodo rivestito con 2 micron di rame e con substrato dendritico, velocità trasversale: 9.42 cm/min

presenta tale comportamento.

Tabella 13: Dati di corrente e geometrici per prove con durata 48 ore: potenziale catodico pari a -0.9 V vs SCE, elettrodo rivestito con 2 micron di rame e con substrato dendritico, velocità trasversale: 9.42 cm/min

Concentrazione gr/l	$I_{media} \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}$	$I_{min} \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}$	$I_{max} \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}$
0.04	0.18	0.12	0.25
0.08	0.47	0.36	0.59
0.16	1.29	0.78	1.61
0.32	1.87	0.59	2.58
0.48	2.90	0.65	4.48
0.8	3.51	0.0054	7.36

La corrente media per unità di lunghezza ottenuta nelle varie prove aumenta all'aumentare della concentrazione, come valore di lunghezza è stato preso quello della parte di mina immersa pari a 10 mm per tutte le prove (vedi tabella 13).

Le strutture ottenute sono tutte dendritiche, tali strutture risultano lucenti nei depositi ottenuti a concentrazioni di 0.48 e 0.32 gr/l, i dendriti che precipitano sono molto rigidi e resistenti, sono vere e proprie ramificazioni metalliche.

A concentrazione inferiore i dendriti sono più esili e opachi, durante la prova si distaccano formando dei depositi dispersi difficili da recuperare.

In figura 29 nella pagina seguente sono mostrate le varie strutture ottenute ed alcuni precipitati.

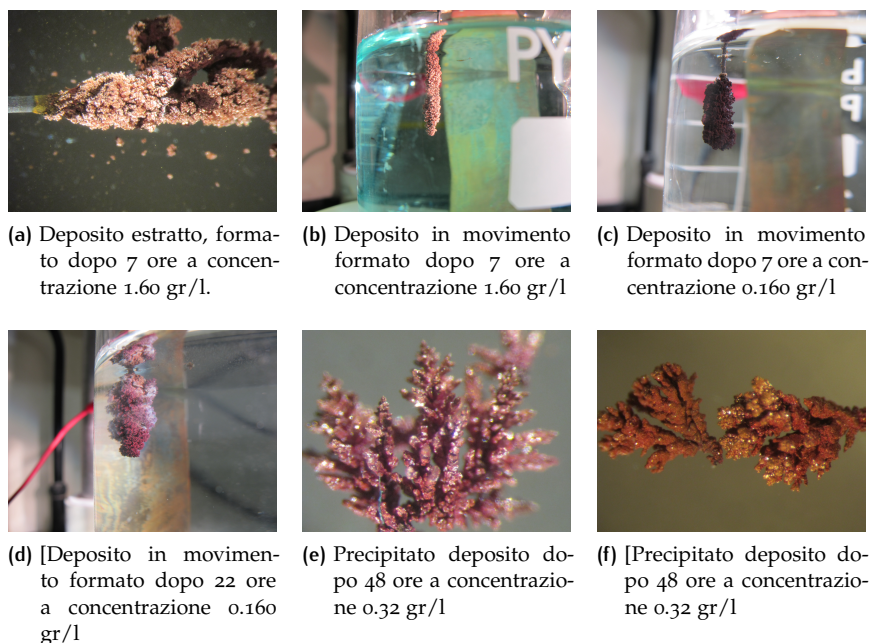


Figura 29: Depositi e precipitati ottenuti nelle prove a concentrazione variabile: potenziale catodico pari a -0.9 V vs SCE, elettrodo rivestito con 2 micron di rame e con substrato dendritico, velocità trasversale: 9.42 cm/min

6.5 RISULTATI OTTENUTI PER 22 ORE E 7 ORE

Le prove svolte per tempi dell'ordine di 7 e 22 ore hanno avuto una funzione di taratura, finalizzata a valutare il tempo per ottenere correnti stazionarie, e il volume necessario per mantenere la concentrazione della soluzione costante durante tutta la prova.

La prova da 22 ore a concentrazione di 0.160 gr/l presenta una riduzione della concentrazione del 50 % passando ad una concentrazione di 0.078 gr/l a termine prova. L'ottenimento di tale risultato mediante l'uso dello spettrofotometro ha generato la necessità di aumentare il volume di soluzione di lavoro, passando da 250 ml a 2 l. Le prove svolte con tale volume hanno mostrato tutte quante una concentrazione invariata anche dopo 48 ore di deposizione.

La cronoamperometria relativa a tale prova mostrata in figura 30 nella [pagina successiva](#), mostra un crollo dei valori di corrente in corrispondenza di 10 ore.

Tabella 14: Dati di corrente prova con durata 22 ore: conc. 0.160 gr/l, potenziale catodico pari a -0.9 V vs SCE, elettrodo rivestito con 2 micron di rame e con substrato dendritico, velocità trasversale: 9.42 cm/min

Concentrazione gr/l/s	$I_{media} \cdot 10^{-3}$ A/cm	$I_{min} \cdot 10^{-3}$ A/cm	$I_{max} \cdot 10^{-3}$ A/cm
0.16	0.63	0.38	0.75

Nella sessione di prove con durata pari a 48 ore è possibile valutare la

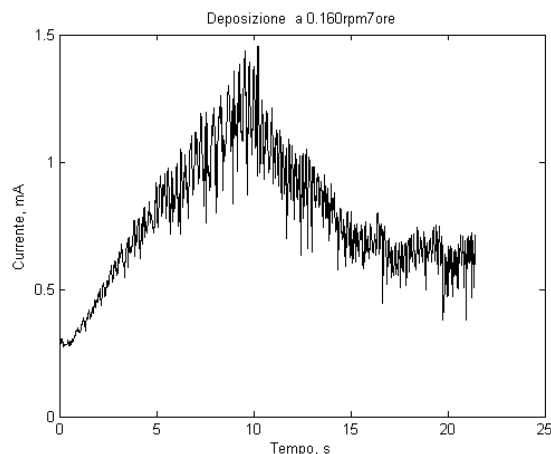


Figura 30: Cronoamperometria deposizione per 7 ore soluzione 0.160 gr/l: potenziale catodico pari a -0.9 V vs SCE, elettrodo rivestito con 2 micron di rame e con substrato dendritico, velocità trasversale: 9.42 cm/min

sola densità di corrente teorica dato che i depositi tendono a disgregarsi nel corso della sperimentazione per poi riformarsi nuovamente; è quindi impossibile stabilire un diametro reale finale.

La struttura più compatta ottenuta a 0.8 gr/l si disgrega in parte durante l'estrazione, ed anche in questo caso, valutare il diametro reale non darebbe valori veritieri

La prova da 7 ore con soluzione a 1.6 gr/l mostra la formazione di un deposito dendritico lucente, estraendolo dalla soluzione in parte si distacca mostrando la parte interna molto scura e spugnosa, a contatto con la mina. Al termine di tale prova non si presenta precipitato sul fondo.

Il diametro ed anche la lunghezza del deposito sono stati misurati secondo la metodologia descritta a pagina 16, valutando un'immagine del provino ancora immerso nel beker, ottenendo un valore pari a 5.7 mm per il diametro e 12 mm per la lunghezza.

Il valore di diametro risulta il più elevato di tutte le prove svolte.

La prova da 7 ore con soluzione a 0.160 gr/l mostra la formazione di una struttura dendritica molto voluminosa, che si danneggia durante l'estrazione, una piccola parte del deposito precipita dopo circa un'ora e mezzo di prova. Non è quindi possibile indagare la densità di corrente per m² reale del sistema.

I dati inerenti le prove da 7 ore sono sintetizzati in tabella 15 nella pagina seguente

6.6 RISULTATI PROVA A 0.8 GR/L

La prova svolta a 0.8 gr/l mostra un andamento della corrente molto particolare (vedi fig 31). I valori di corrente infatti fin dall'inizio assumono valori oscillanti fra 0.0054 mA e 7.36 mA. Il grafico I/t derivante dai dati

Tabella 15: Dati di corrente e geometrici per prove con durata 7 ore: potenziale catodico pari a -0.9V vs SCE, elettrodo rivestito con 2 micron di rame e con substrato dendritico, velocità trasversale: 9.42 cm/min

Concentrazione gr/l	0.16	1.6
$I_{media} \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}$	0.808	3.55
diametro mm	5.7	3.36
$I_{min} \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}$	0.690	1.86
$I_{max} \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}$	0.908	7.81

registrati dal multimetro mette bene in evidenza tale fenomeno.

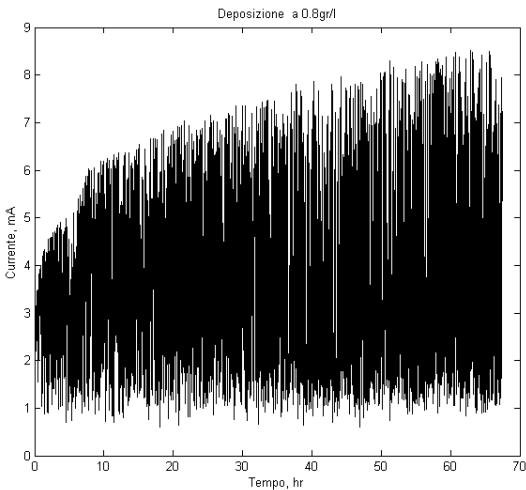


Figura 31: Cronoamperometria deposizione per 48 ore soluzione 0.8 gr/l: potenziale catodico pari a -0.9 V vs SCE, elettrodo rivestito con 2 micron di rame e con substrato dendritico, velocità trasversale: 9.42 cm/min

In elettrochimica questo comportamento non è nuovo [17, 18], e viene definito *caotico*, come mostra la figura 32 che ne rappresenta lo spettro di potenza, non è scopo di questa tesi la sua indagine, anche se sarebbe molto interessante approfondirne lo studio.

Per la nostra indagine è stato comunque preso in considerazione un valore medio di corrente pari a 3.5066 mA/cm.

6.7 RISULTATI GLOBALI

I valori di corrente ottenuti per tempi dell'ordine delle 48 ore hanno mostrato una elevata velocità di recupero per soluzioni fino a concentrazioni di 0.08 gr/l.

I depositi che si formano precipitano durante la prova per poi riformarsi nuovamente, questo fenomeno purtroppo non permette di valutare correttamente le dimensioni geometriche del provino, tale fenomeno genera l'anda-

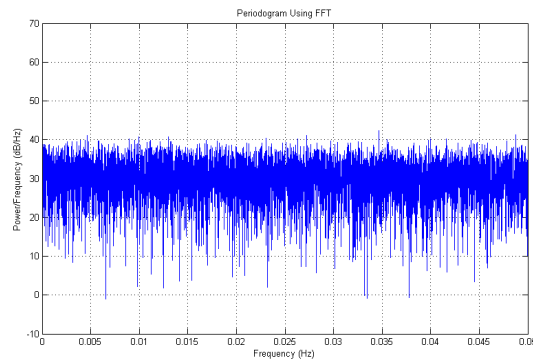


Figura 32: Spettro di potenza dei valori di tensione da multimentro - deposizione per 48 ore soluzione 0.8 gr/l: potenziale catodico pari a -0.9 V vs SCE, elettrodo rivestito con 2 micron di rame e con substrato dendritico, velocità trasversale: 9.42 cm/min

mento ciclico della corrente descritto precedentemente.

Come si nota dalla figura 33, la corrente assume un andamento lineare con la concentrazione.

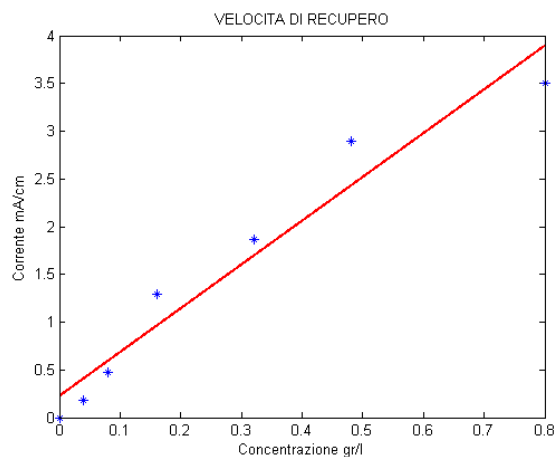


Figura 33: Velocità di recupero in funzione della concentrazione della soluzione utilizzata

Considerando di operare in modo discontinuo, con un reattore costituito da un solo elettrodo immerso per una lunghezza L in un cilindro di soluzione, come mostrato in figura 34 nella pagina seguente, si può ricavare l'andamento nel tempo della concentrazione, pari a:

$$V \frac{dC}{dt} = -k \cdot S \cdot C \quad (7)$$

Da cui:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{-k \cdot S \cdot C}{V} \quad (8)$$

L'andamento della concentrazione risulta essere:

$$C = C_i \cdot e^{-t/\tau} \quad (9)$$

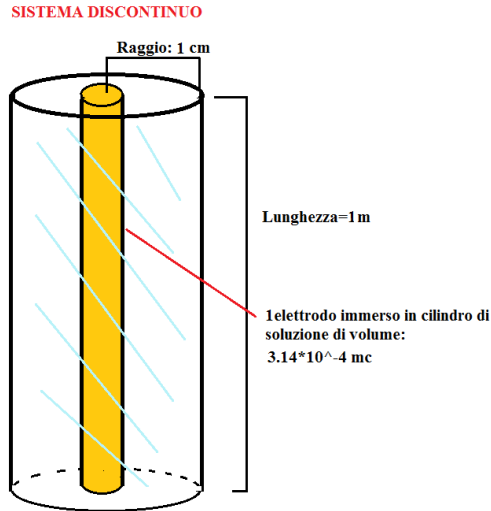


Figura 34: Sistema discontinuo con un solo elettrodo

Con τ definito tempo caratteristico corrispondente a: $\tau = V/S \cdot k$ espresso in secondi, e k pari al coefficiente di trasferimento di massa espresso in m/s.

I valori di Volume e Sezione sono definiti, dalle formule sottostanti con D_c pari al diametro del cilindro di soluzione, e d_e pari al diametro dell'elettrodo:

$$V = \pi \cdot D_c^2 \cdot L_{imm} = 3.14 \cdot 0.01^2 \cdot 1 = 3.14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (10)$$

$$S = \pi \cdot d_e \cdot L_{imm} = 3.14 \cdot 0.07 \cdot 1 = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \quad (11)$$

La k dipende dalla corrente e dalla concentrazione della soluzione, prendendo come esempio la concentrazione a 0.32 gr /l, il cui valore di corrente si avvicina maggiormente alla retta di interpolazione, dalle correlazioni sottostanti si ricava:

$$i_i = n \cdot F \cdot k_i \cdot C_i \quad (12)$$

da cui:

$$k_i = \frac{i_i}{n \cdot F \cdot C_i} \quad (13)$$

dove $n = 2e^-$, $C = \text{mol/m}^3$, $F = 96500 \text{ C/mol}$, $i = \text{A/m}^2$; in tabella 16 sono contenuti tutti i dati corrispondenti.

Tabella 16: Valori dei tempi caratteristici dell'andamento della concentrazione nel tempo: prove a concentrazione differente

C gr/l	C mol/m ³	i mA/cm	i A/m ²	k · 10 ⁻⁴ m/s	τ s
0.32	5.03	1.87	85.45	0.87	1641

Il valore di k ottenuto, dell'ordine di 10^{-4} m/s , è molto elevato e indica una buona efficienza di recupero del sistema. In figura 35 nella pagina seguente è rappresentato l'andamento della concentrazione nel tempo della

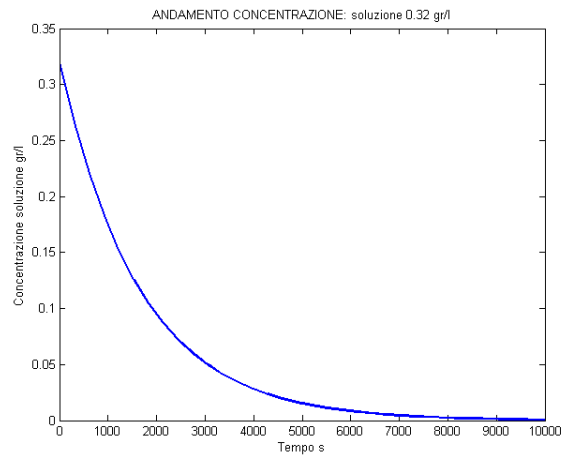


Figura 35: Andamento concentrazione nel tempo: soluzione 0.32 gr/l

soluzione a 0.32 gr/l.

Parte III.

Analisi dati sperimentali

7

ANALISI FLUIDODINAMICA PROVE SPERIMENTALI

La valutazione dei coefficienti di trasferimento di massa è stata effettuata per le sole prove a velocità trasversale differente, poichè per le prove a concentrazione differente non è stato possibile ricavare i dati geometrici del deposito.

Tale analisi risulta importante per valutare se la struttura dendritica sia o meno in grado di generare valori di velocità recupero, in termini di corrente, simili a quelli ottenuti con la cementazione.

Per la valutazione del coefficiente di trasferimento di materia teorico sono state utilizzate alcune correlazioni che prendevano in analisi un cilindro immerso in un fluido con flusso trasversale.

I dettagli saranno descritti in appendice B.

Con i valori teorici del coefficiente di trasferimento è stata valutata la densità di corrente teorica del sistema minima, quindi tale valore è stato confrontato con il valore ricavato sperimentalmente.

7.1 VALUTAZIONE COEFFICIENTI DI TRASFERIMENTO TEORICI

I valori dei rapporti tra correnti teoriche e correnti sperimentali, assumono valori compresi nell'intervallo 1 - 2.98, questi valori sono in linea con quelli ottenuti negli studi presi in analisi [16].

In tabella 17 sono riportati i dati di corrente teorica massima e minima, i coefficienti di trasferimento di materia e i valori di corrente reali ottenuti sperimentalmente.

Come si nota nelle prove svolte con soluzione 1.6 gr/l con deposizione diretta su rivestimento, il rapporto tra il valore reale e quello teorico minimo

Tabella 17: Dati fluidodinamici prove a velocità trasversale differente, deposizione su rivestimento: Soluzione 1.6 gr/l, potenziale -0.9 V vs SCE, rivestimento 2 micron di rame, tempo medio 1 ora e 10 minuti

v cm/min	9.42	15.072	37.68	56.52	120.576	188.4
$K_{teo_{min}} \cdot 10^{-6}$	3.65	7.09	9.67	14.32	19.01	27.45
$K_{teo_{max}} \cdot 10^{-6}$	5.38	10.5	14.27	21.12	28.05	40.49
$i_{teo_{min}}$ A/m ²	17.73	34.47	46.99	69.59	92.38	133.39
$i_{teo_{max}}$ A/m ²	26.16	50.85	69.32	102.65	136.28	196.77
i_{spe} A/m ²	49.17	81.09	87.64	90.27	109.84	142.63
Rapp	2.85	2.65	1.86	1.30	1.19	1.07

Tabella 18: Dati fluidodinamici prove a velocità trasversale differente, deposizione su substrato: Soluzione 1.6 gr/l, potenziale -0.9 V vs SCE, rivestimento 2 micron di rame, substrato dendritico, tempo medio 6000 s

v cm/min	9.42	15.072	37.68	56.52	120.576	188.4
$K_{teo_{min}} \cdot 10^{-6}$	3.64	5.75	9.85	13.79	17.56	23.1
$K_{teo_{max}} \cdot 10^{-6}$	5.36	8.48	14.51	20.34	25.90	34.07
$i_{teo_{min}} A/m^2$	17.67	27.94	47.82	66.99	85.33	112.23
$i_{teo_{max}} A/m^2$	26.06	41.22	70.54	98.83	125.87	165.55
$i_{spe} A/m^2$	52.57	79.33	97.94	98.25	100.77	111.38
Rapp	2.98	2.84	2.05	1.47	1.18	0.99

Tabella 19: Dati fluidodinamici prove a velocità trasversale differente, deposizione su substrato: Soluzione 0.16 gr/l, potenziale -0.9 V vs SCE, rivestimento 2 micron di rame, substrato dendritico, tempo medio 6000 s

v cm/min	9.42	21.33	32.29	49.17
$K_{teo_{min}} \cdot 10^{-6}$	4.37	8.02	9.17	11.35
$K_{teo_{max}} \cdot 10^{-6}$	6.44	11.83	13.52	16.74
$i_{teo_{min}} A/m^2$	2.12	3.89	4.45	5.51
$i_{teo_{max}} A/m^2$	3.13	5.75	6.58	8.13
$i_{spe} A/m^2$	5.18	10.94	12.74	14.18
Rapp	2.44	2.81	2.86	2.57

decrebbe all'aumentare della velocità trasversale, questo perchè a velocità maggiori la fluidodinamica cambia variando la morfologia del deposito.

Le tabelle 18 e 19 riportano i dati ottenuti per le due sessioni di prove svolte in presenza di substrato dendritico.

A concentrazione di 1.6 gr/l i valori sono leggermente maggiori a velocità trasversali più basse e decrescono al crescere della velocità, a concentrazione inferiore i rapporti non variano molto al variare della velocità, assumono comunque valori molto alti.

7.2 ANALISI DEI RISULTATI

Dai risultati ottenuti a concentrazione 1.6 gr/l, mostrati in figura 36 nella pagina seguente, si verifica che i coefficienti di trasferimento di materia sperimentali risultano molto maggiori dei teorici a velocità minore, cioè quando il deposito presenta morfologie dendritiche, mentre a velocità maggiore i valori risultano confrontabili.

La presenza del substrato dendritico fa sì che la struttura divenga dendritica anche a velocità maggiori, in tal modo tutti i valori sperimentali risultano maggiori dei teorici per velocità fino a 120.58 cm/min, cfr. figura 37 nella pagina successiva.

La prova a 0.160 gr/l mostra valori sperimentali maggiori dei teorici per ogni velocità, ciò è dovuto alla presenza di strutture dendritiche a tutte le velocità applicate. I dati sono mostrati in figura 38 a pagina 56.

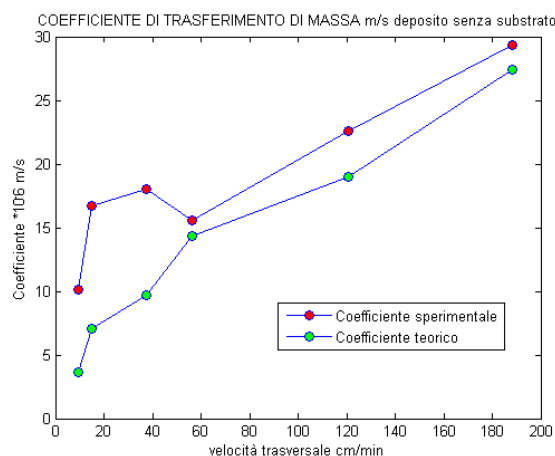


Figura 36: Valori coefficiente di trasferimento di materia prove a velocità differente con soluzione 1.6 gr/l: Prove senza substrato

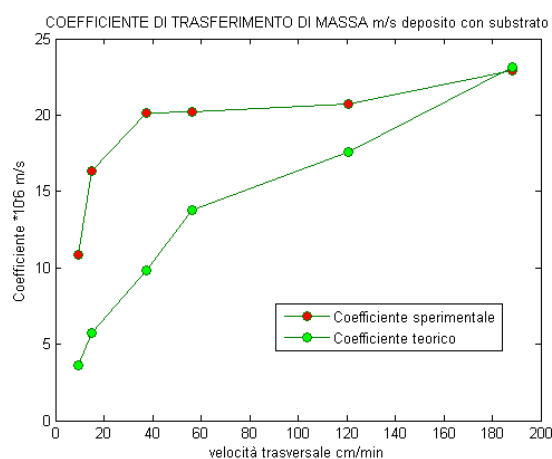


Figura 37: Valori coefficiente di trasferimento di materia prove a velocità differente con soluzione 1.6 gr/l: Prove con substrato

Dal punto di vista fluidodinamico, si può affermare che la presenza di depositi dendritici genera dei meccanismi legati all'interazione tra i dendriti e la soluzione che non sono rappresentati dalle correlazioni conosciute.

Infatti i dendriti che si formano a basse velocità trasversali, essendo molto flessibili e spugnosi, oscillano durante il movimento aumentando la quantità di soluzione che entra a contatto con la superficie attiva.

E' quindi spiegabile l'ottenimento di valori sperimentali maggiori dei teorici a velocità molto basse, durante le prove a concentrazione pari a 1.6 gr/l e con substrato dendritico.

Nelle prove senza substrato, a velocità intermedia la struttura si modifica assumendo una morfologia rigida a grappolo, che diminuisce l'effetto dovuto all'interazione. Questo fenomeno scompare ad alte velocità quando la struttura diviene compatta.

Per questo motivo, a velocità maggiori di 56.52 cm/min, i valori sperimentali divengono confrontabili con quelli teorici.

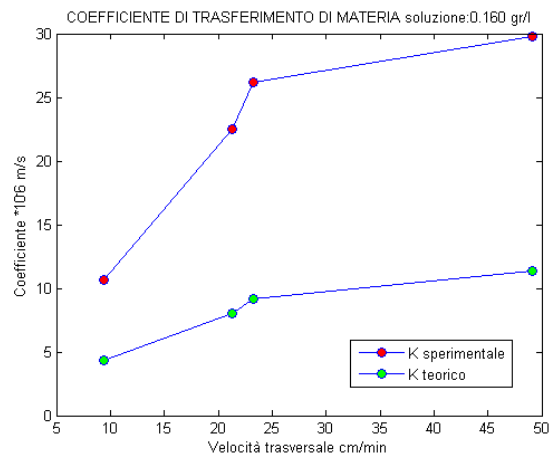


Figura 38: Valori coefficiente di trasferimento di materia prove a velocità differente con soluzione 0.160gr/l: Prove su substrato dendritico

8

ANALISI RISULTATI PROVE SPERIMENTALI

I valori di corrente media ricavata dalle prove sperimentali, indicano che il sistema risulta applicabile con finalità di recupero, per soluzioni fino a concentrazioni di 0.08 gr/l di ioni Cu^{2+} .

Questo grazie alla formazione di strutture dendritiche, che aumentano la superficie attiva mediante le ramificazioni, originando delle interazioni con la soluzione da trattare grazie alla flessibilità dei rami.

8.1 APPLICAZIONE PRATICA

Durante le prove a concentrazione differente con volumi di 2 litri, il deposito raggiunto un certo volume precipita per poi formarsi di nuovo, ciò dimostra che la deposizione avviene in continuo spontaneamente durante le 48 ore.

Avendo affermato quanto sopra, si può ipotizzare un sistema di trattamento di soluzioni contenenti ioni rame, che preveda l'utilizzo di elettrodi di rame, in grado di generare morfologie dendritiche.

Mediante quanto sperimentato, è possibile costruire un sistema di recupero con elettrodi di Cu cilindrici di diametro 0.7 mm, immersi in una vasca contenente la soluzione da trattare.

Per incrementare la densità di elettrodi per m^2 di vasca i filamenti di rame si posizionano con passo triangolare di 2 cm.

Il sistema è mostrato in figura [40 a pagina 59](#).

Prendendo i dati ottenuti per una soluzione a 0.32 gr/l, esposti nel capitolo [6.7](#), mediante le seguenti correlazioni è possibile valutare il tempo di residenza e la lunghezza della vasca di trattamento necessari per ottenere un recupero del 90% e del 95%:

Considerando la velocità del fluido $v = 0.16 \text{ cm/s}$, $\tau = 1641\text{s}$ e $C/C_0 = 0.1 - 0.05$ si ricava t =tempo di residenza:

$$t = \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \cdot \tau \quad (14)$$

$$L = v \cdot t \quad (15)$$

I dati riferiti ai due casi sono conenuti in tabella [20 nella pagina seguente](#).

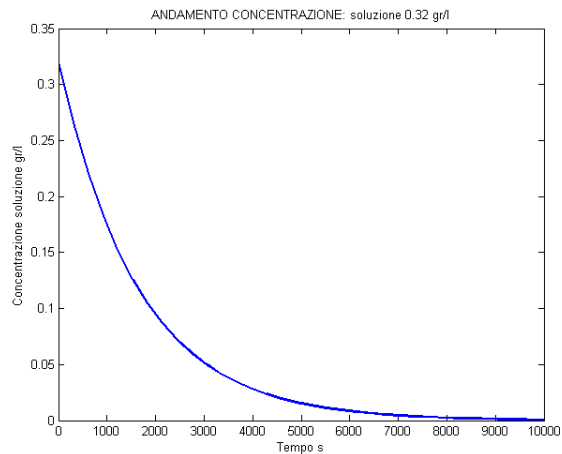


Figura 39: Andamento concentrazione soluzione 0.32 gr/l

Tabella 20: Dati geometrici vasche di recupero

recupero %	C/C ₀	t min	L m
90	0.1	63	6
95	0.05	81	8

Ipotizzando la sezione della vasca pari a 1 m² e la velocità pari a 9.42 cm/min, come quella imposta nelle prove sperimentali, si ottiene la portata in m³ trattabile con tale sistema:

$$Q = S \cdot v = 1 \text{ m}^2 \cdot 5.65 \text{ m/hr} = 5.65 \text{ m}^3/\text{hr} \quad (16)$$

In figura 40 nella pagina successiva è rappresentato il sistema di recupero con un abbattimento del 95%, con una sola vasca si possono trattare 5.6 m³/hr.

Considerando di trattare una soluzione a 0.32 gr/l la quantità di rame da recuperare risulta:

$$Q_{Cu} = C \cdot Q = 0.32 \text{ kg/m}^3 \cdot 5.65 \text{ m}^3/\text{hr} = 1.808 \text{ kg/hr} \quad (17)$$

Secondo la correlazione di Faraday la corrente da fornire è pari a:

$$I_{tot} = \frac{Q_{Cu} \cdot n^+ \cdot F}{PM \cdot 1\text{hr}} = 1525 \text{ A} \quad (18)$$

con n⁺ pari al numero di elettroni in gioco.

Imponendo una differenza di potenziale di 2 V si può ottenere la potenza necessaria, pari a

$$P = \delta V \cdot I = 3 \text{ kW} \quad (19)$$

Considerando di far funzionare il sistema per un'ora si può ottenere la quantità di rame recuperabile con 1kWh di energia fornita.

$$\frac{1.808 \text{ Kg}}{3 \text{ kWh}} = 0.603 \text{ Kg Cu/kWh} \quad (20)$$

I vantaggi di questo sistema rispetto alla cementazione sono:

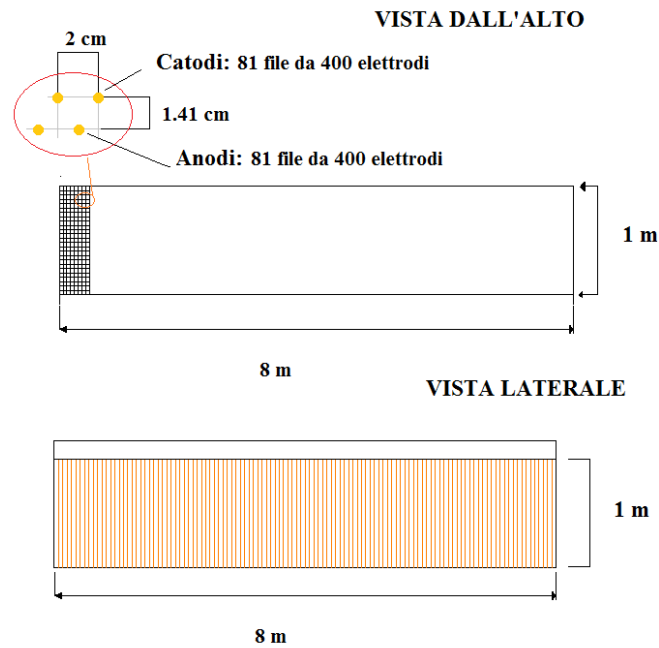


Figura 40: Configurazione vasca di recupero del rame al 95%

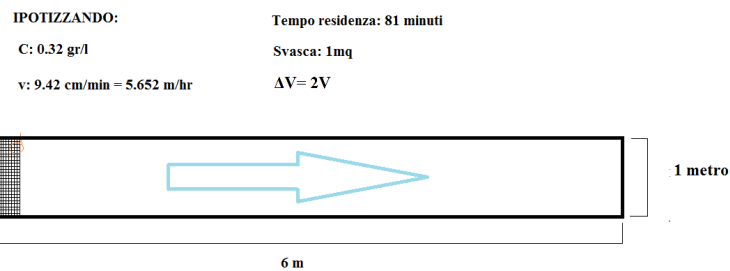


Figura 41: Configurazione vasca di recupero del rame

- Minore spesa per il movimento
- Assenza di ioni metallici in soluzione derivanti dal catodo, da eliminare con trattamenti successivi
- Elevate velocità di recupero indipendentemente dalla fluidodinamica

Poichè la morfologia dendritica è favorita dalle basse velocità, i costi inerenti la movimentazione del fluido sono molto minori rispetto al processo di cementazione.

Il distacco naturale del deposito con conseguente precipitazione sul fondo, permette di semplificare la fase di estrazione del rame metallico, ad esempio mediante raschie.

8.2 CONCLUSIONI

Dai risultati ottenuti, è possibile affermare che l'elevata efficienza, tipica del processo di cementazione, e raggiunta anche dal sistema analizzato, sia dovuta alla formazione di depositi con strutture dendritiche come quelle ottenute in questo lavoro sperimentale, ed in parte descritte in alcuni articoli.

Le ramificazioni del deposito, portano un elevato aumento della superficie attiva di deposizione, mentre la flessibilità della struttura permette di incrementare il volume di soluzione a contatto con la superficie, generando interazioni che non sono rappresentate dalle correlazioni matematiche conosciute.

Le interazioni fra dendriti e soluzione sono legate al movimento delle ramificazioni che spingono verso l'interno del deposito una quantità maggiore di soluzione, con un comportamento simile ad una pompa, rendendo in tal modo la velocità di recupero indipendente dalla fluidodinamica del sistema.

Le prove svolte a velocità trasversale differente infatti hanno dimostrato che in presenza di morfologia dendritica, operare a basse velocità o alte velocità trasversali, non influenza l'efficienza del processo, infatti i valori di velocità di recupero sono confrontabili, cfr. [fig. 25 a pagina 40](#).

Durante la fase di sperimentazione, è emerso come le proprietà della morfologia dendritica del substrato dipendano notevolmente dalla natura della soluzione e dalla velocità trasversali dell'elettrodo, la struttura è molto più stabile e flessibile se ottenuta staticamente e a concentrazioni dell'ordine di 1.6 gr/l.

Il sistema analizzato lavora naturalmente per ottenere il proprio equilibrio, e per favorire la deposizione del rame, sfruttando le proprie proprietà intrinseche in modo da raggiungere velocità di recupero elevate.

L'influenza della fluidodinamica viene abbattuta dalla flessibilità e motilità della struttura dendritica che interagisce con la soluzione aumentandone il volume a contatto con la superficie attiva, questo fenomeno incrementa la velocità di recupero del sistema.

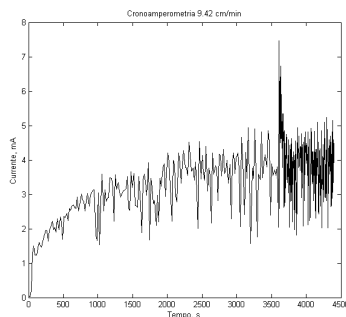
E' quindi possibile affermare che si può ottenere una elevata efficienza di recupero anche operando a bassa velocità, in modo da favorire la formazione di strutture dendritiche, riducendo così i costi, in termini energetici, legati al movimento dell'elettrodo, riuscendo a trattare soluzioni molto diluite con concentrazioni fino a 0.08 gr/l.

Parte IV.

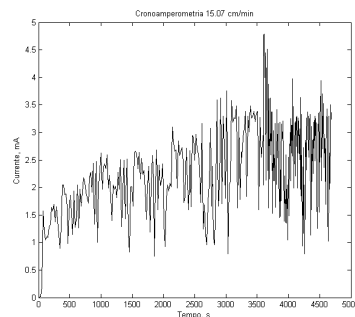
Appendici

A

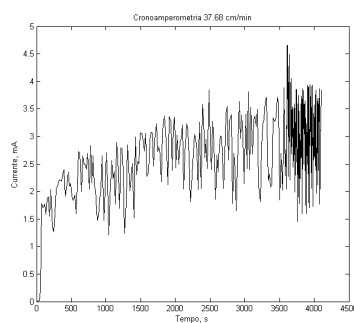
CRONOAMPEROMETRIE
PROVE SVOLTE



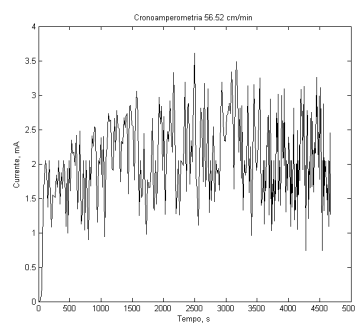
(a) Cronoamperometria prova 9.42 cm/- min



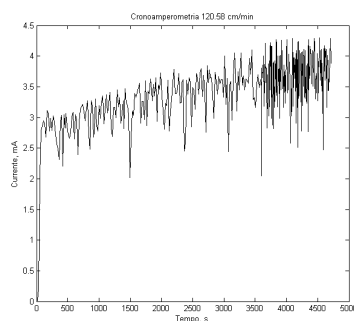
(b) Cronoamperometria prova 15.08 cm/- min .



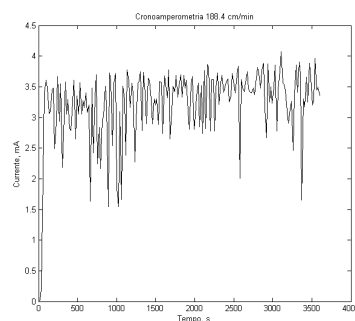
(c) Cronoamperometria prova 37.68 cm/- min



(d) Cronoamperometria prova 56.52 cm/- min .

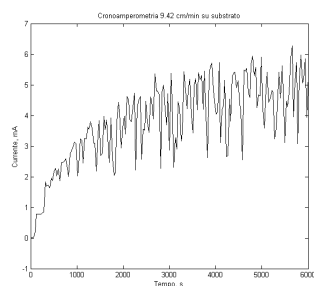


(e) Cronoamperometria prova 120.58 cm/- min .

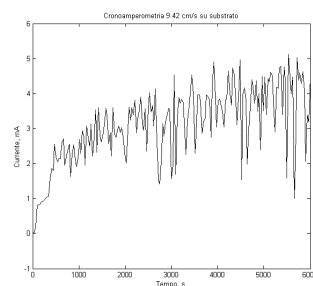


(f) Cronoamperometria prova 188.4 cm/- min

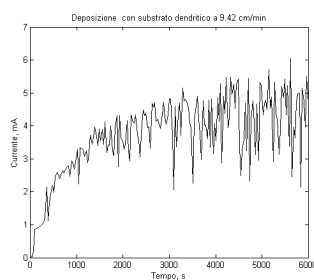
Figura 42: Cronoamperometrie prove a velocità trasversale variabile: Conc. 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron rame, Potenziale -0.9 V vs SCE, durata: 1 ora e 10 minuti, volume 250 ml



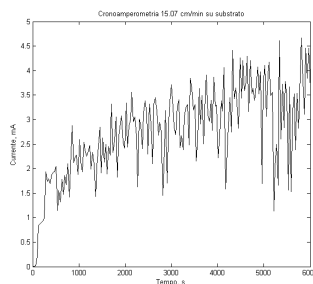
(a) Cronoamperometria prova 9.42 cm/min



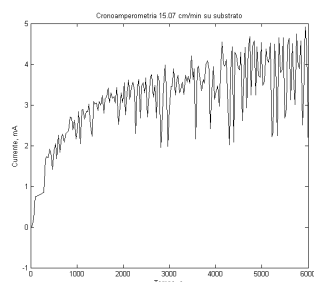
(b) Cronoamperometria prova 9.42 cm/min .



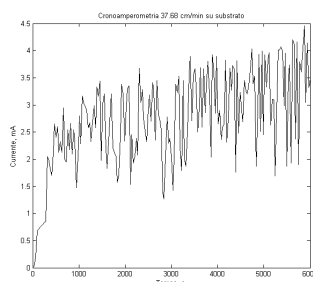
(c) Cronoamperometria prova 9.42 cm/min .



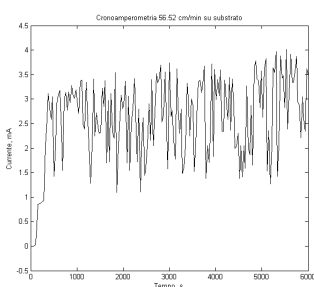
(d) Cronoamperometria prova 15.08 cm/min .



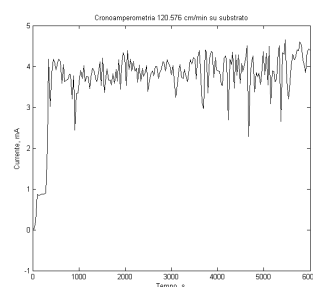
(e) Cronoamperometria prova 15.08 cm/min .



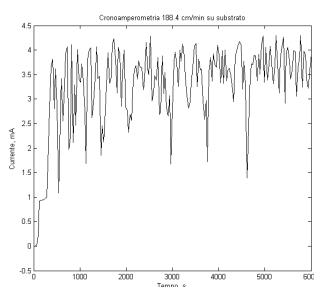
(f) Cronoamperometria prova 37.68 cm/min



(g) Cronoamperometria prova 56.52 cm/min .



(h) Cronoamperometria prova 120.58 cm/min .



(i) Cronoamperometria prova 188.4 cm/min

Figura 43: Cronoamperometrie prove a velocità trasversale variabile con substrato dendritico: Conc. 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron rame, Potenziale -0.9 V vs SCE, durata: 6000 s, volume 250 ml

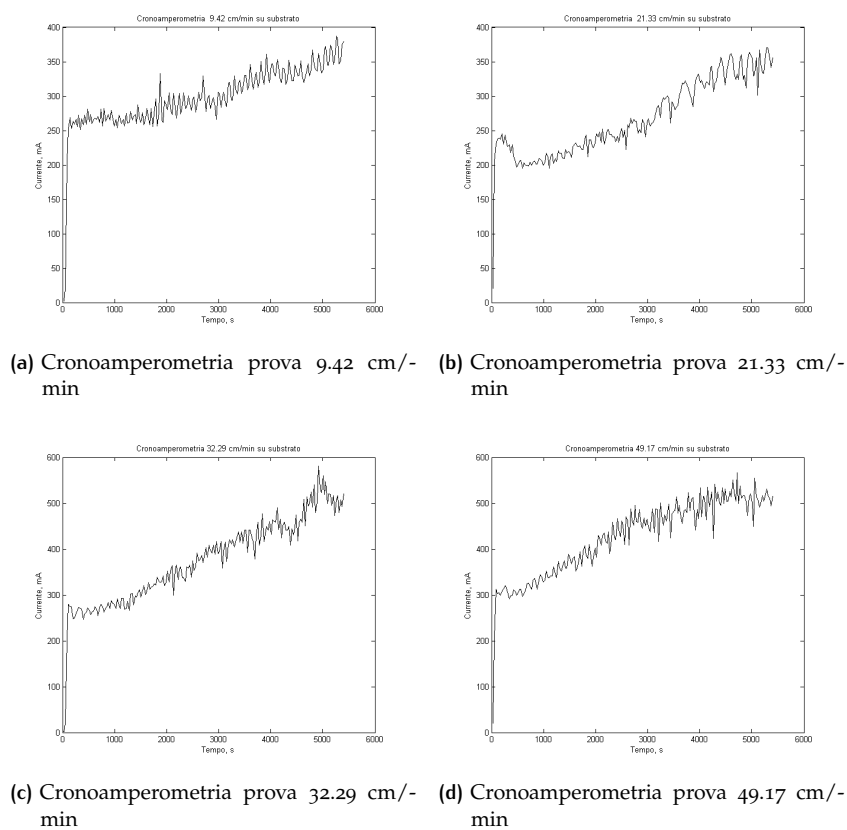
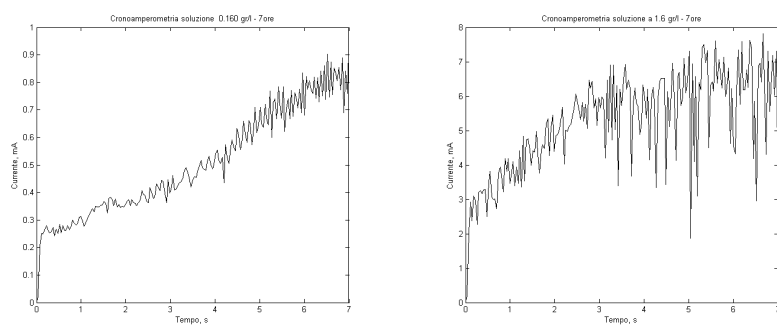
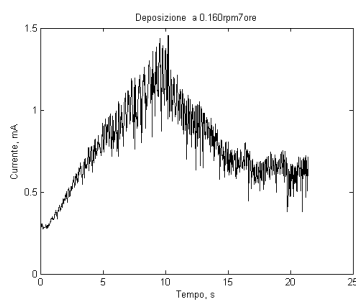


Figura 44: Cronoamperometrie prove a velocità trasversale variabile con substrato dendritico: Conc. 0.160 gr/l, rivestimento 2 micron rame, Potenziale -0.9 V vs SCE, durata: 6000 s, volume 250 ml

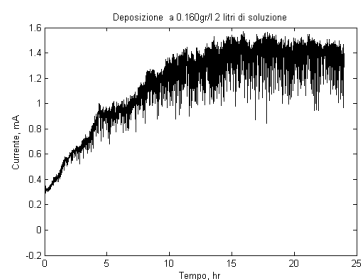


(a) Cronoamperometria prova 0.160 gr/l - 7 ore (b) Cronoamperometria prova 1.6 gr/l - 7 ore

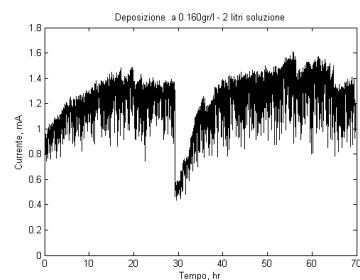


(c) Cronoamperometria prova 0.160 gr/l - 22 ore

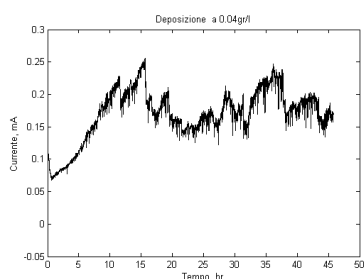
Figura 45: Cronoamperometrie prove per tempi lunghi: Conc. 0.160 - 1.6 gr/l, rivestimento 2 micron rame, Potenziale -0.9 V vs SCE, Substrato dendritico, Volume 250 ml



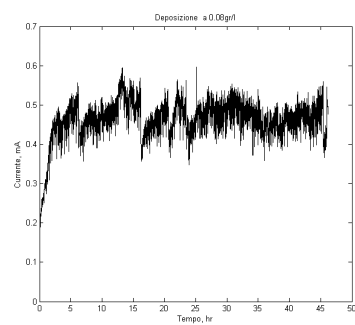
(a) Cronoamperometria prova 0.160 gr/l - 22 ore



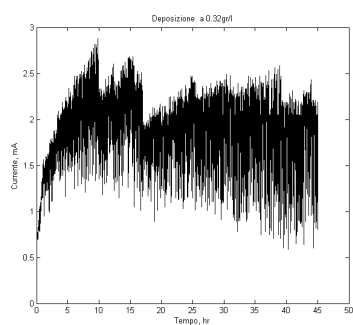
(b) Cronoamperometria prova 0.16 gr/l - 70 ore



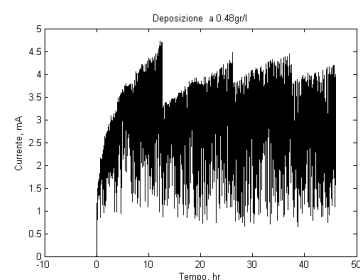
(c) Cronoamperometria prova 0.04 gr/l - 48 ore



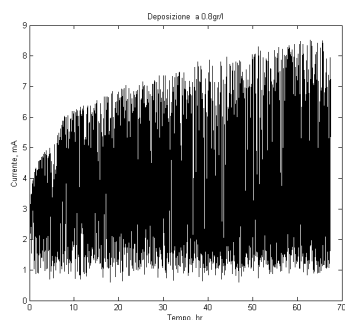
(d) Cronoamperometria prova 0.08 gr/l - 48 ore



(e) Cronoamperometria prova 0.32 gr/l - 48 ore



(f) Cronoamperometria prova 0.48 gr/l - 48 ore



(g) Cronoamperometria prova 0.8 gr/l - 48 ore

Figura 46: Cronoamperometrie prove a concentrazione differente, substrato dendritico, rivestimento 2 micron rame, Potenziale -0.9 V vs SCE, volume 2 litri

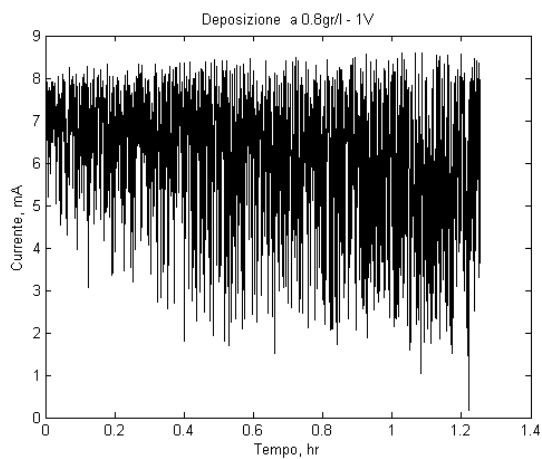
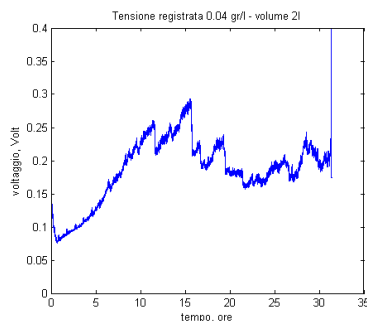
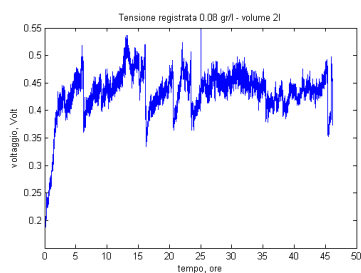


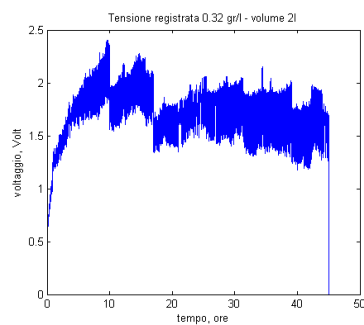
Figura 47: Cronoamperometrie prova a 0.8 gr/l, substrato dendritico, rivestimento 2 micron rame, Potenziale -1 V vs SCE, volume 2 litri



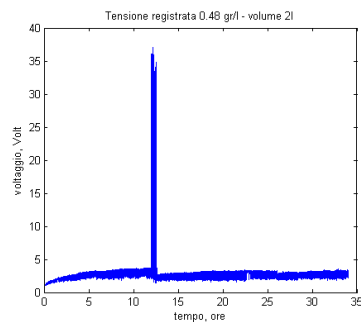
(a) Tensione da multimetro prova 0.04 gr/l - 48 ore



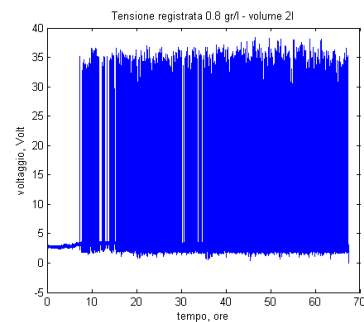
(b) Tensione da multimetro prova 0.08 gr/l - 48 ore



(c) Tensione da multimetro prova 0.32 gr/l - 48 ore



(d) Tensione da multimetro prova 0.48 gr/l - 48 ore



(e) Tensione da multimetro prova 0.8 gr/l - 48 ore

Figura 48: Tensione da multimetro prove a concentrazione differente, substrato dendritico, rivestimento 2 micron rame, Potenziale -0.9 V vs SCE, volume 2 litri

B

FLUIDODINAMICA DEL SISTEMA

Di seguito saranno definite le correlazioni utilizzate durante l'indagine del coefficiente di trasferimento di massa del sistema durante le prove a velocità trasversale differente. Tali correlazioni sono state utilizzate riferendosi all'articolo[15].

B.1 CORRELAZIONI PER VALUTAZIONI FLUIDODINAMICHE

Sapendo che:

$$Sh = c \cdot Re^m \cdot Pr^n \quad (21)$$

$$Nu = c \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad (22)$$

$$Sh = \frac{Kc \cdot d}{Diff} \quad (23)$$

$$\frac{Nu}{Sh} = \left(\frac{Pr}{Sc}\right)^n \quad (24)$$

n assume valori compresi fra 0.33 e 0.4 considerando il sistema in regime laminare Si ricava che:

$$Kc = \frac{Nu}{\left(\frac{Pr}{Sc}\right)^n} \cdot \frac{Diff}{d}. \quad (25)$$

Per un cilindro in regime di flusso trasversale è possibile valutare in Nu utilizzando la correlazione di *Churchill and Bernstein* (26) in condizioni di: $Re_d \cdot Pr \geq 0.2$:

$$Nu = 0.3 + \frac{0.62 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}}{(1 + (\frac{0.4}{Pr})^{2/3})^{1/4}} \cdot (1 + (\frac{Re}{282000})^{5/8})^{4/5}. \quad (26)$$

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{k} \quad (27)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot Diff} \quad (28)$$

$$Re = \frac{\rho \cdot v_t \cdot d}{\mu} \quad (29)$$

Considerando:

v_t = velocità trasversale/60 in cm/s

μ = 0.0011 kg/m · s

C_p = 4186 J/kg · K

k = 0.63 J/m · K

ρ = 1000 kg/m³

Diff= 0.583·10⁻⁹ m²/s

d= ·10⁻³ diametro del deposito

Dalle correlazioni si ricavano Kc_{min} e Kc_{max} considerando $n=0.33$ e $n=0.4$.

Sapendo che:

$$i_{lim} = Kc \cdot C \cdot ne^- \cdot F \quad (30)$$

Con:

$C=1.6$ gr/l o 0.160 gr/l - concentrazione della soluzione

$F=96500$ - Costante di Faraday

$ne^- = 2$ - Numero di elettroni in gioco

La densità di corrente teorica valutata con Kc_{min} si confronta con il valore sperimentale ottenuto dalla formula (31)

$$i = \frac{I_{media}}{d \cdot 3.14 \cdot L_d} \quad (31)$$

Con I_{media} corrispondente al valore di corrente medio ricavato in A e L_d pari alla lunghezza del deposito in m.

L'efficacia del sistema è rappresentata dal rapporto:

$$R = \frac{i}{i_{limmin}} \quad (32)$$

C | DATI GLOBALI E METODOLOGIE PROVE SPERIMENTALI

**Dati globali prove di deposizione effetto velocità trasversale: senza substrato dendritico
soluzione 1.6 gr/l**

Velocità di rotazione e rpm	Tempo raggiungimento stazione s	Morfologia deposito	Stabilità deposito	Posizione elettrodo	Metodo misurazione diametro	Diametro finale mm	Superficie deposito mm ²	Lunghezza deposito mm	Corrente A/cm	Densità di corrente A/mm ²
2.5	2000	opaca, spugnosa, dendritica	-non si distrugge durante l'avanzamento della prova -in fase di estrazione si compatta e si distacca in parte -maneggiandola si distrugge	elettrodo lontano da riferimento e controelettrodo	da immagine con provino immerso in soluzione	2.573	72.713	9	0.4084	50.55
4	2000	Opaca, roscia scura, bruciata dendritica, flessibile	-non si distrugge durante la prova -in fase di estrazione si distacca in parte -si distrugge maneggiandola	elettrodo lontano da riferimento e controelettrodo	Da immagine di provino non in soluzione	1.138	28.58	8	0.3261	91.27
10	1500	lucente, globulare, retro scuro e spugnoso	-non si distrugge durante la prova -in fase di estrazione in parte si compatta e la componente scura si distacca -maneggiandola si distaccano parti	elettrodo lontano da riferimento e controelettrodo	Da immagine di provino in soluzione	1.362	34.21	8	0.3748	87.65
15	1500	lucente, globulare, retro scuro bruciato	-non si distrugge durante la prova -Non si distrugge estruendola -Si distacca in parte maneggiandola	Posizione casuale	Da immagine di provino non in soluzione	0.930	23.36	8	0.2636 *	90.29
32	2700	lucente, globulare, non compatta	-Non si distrugge durante la prova -Si distacca in parte estruendola (fondo) -Si distacca in parte maneggiandola	elettrodo lontano da riferimento e controelettrodo	Da immagine di provino in soluzione	1.062	33.35	10	0.3663	109.8
50	250	lucente, globulare, compatta	-non si distrugge durante la prova -Non si distacca durante la prova -Non si distrugge maneggiandola	elettrodo lontano da riferimento e controelettrodo	Da immagine di provino non in soluzione	0.790	22.32	9	0.3638	146.7

Figura 49

Dati globali prove di deposizione effetto velocità trasversale con substrato dendritico 1/2 soluzione 1.6 gr/l

Velocità di rotazione ω rpm	Tempo raggiungimento stazionario sec	Morfologia deposito	Stabilità deposito	Posizione elettrodo	Metodo misurazione diametro	Lunghezza deposito o mm	Diametro finale mm	Superficie deposito mm ²	Corrente media allo stazionario A	Densità di corrente A/mm ²
2.5	3500	-opaco, scuro, spugnoso e voluminoso, flessibile -Precipitato scuro spugnoso compatto	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si compattava riducendo il suo volume -Manegeggiando si distacca completamente dalla mina	lontano dai due elettrodi	In soluzione	nd	nd	nd	4.7061	nd
2.5	4000	-opaco, scuro, spugnoso e voluminoso, flessibile -Precipitato scuro spugnoso compatto	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si compattava riducendo il suo volume -Manegeggiando si distacca in parte dalla mina	lontano dai due elettrodi	In soluzione	9	2.587	73.11	3.7838·10 ³	51.75
2.5	4000	-opaco, scuro, spugnoso e voluminoso, flessibile -Precipitato scuro spugnoso compatto	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si compattava riducendo il suo volume -Manegeggiando si distacca in parte dalla mina	lontano dai due elettrodi	In soluzione	10	2.590	81.326	4.2839·10 ³	52.67
4	4200	-opaco, scuro, spugnoso e voluminoso, flessibile -Precipitato scuro spugnoso compatto	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si compattava riducendo il suo volume -Manegeggiando si distacca in parte dalla mina	lontano dai due elettrodi	NON in soluzione	8	1.731	43.48	3.2928·10 ³	75.73 **
4	4000	-opaco, scuro, spugnoso e voluminoso, flessibile -Precipitato scuro spugnoso compatto	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si compattava riducendo il suo volume -Manegeggiando si distacca in parte dalla mina	lontano dai due elettrodi	in soluzione	9	1.653	46.71	3.706710 ³	79.35

Figura 50

**Dati globali prove di deposizione effetto velocità trasversale con substrato dendritico 2/2
soluzione 1.6 gr/l**

Velocità di rotazione e ω rpm	Tempo raggiungimento stazione sec	Morfologia deposito	Stabilità deposito	Posizione elettrodo	Metodo misurazione diametro	Lunghezza deposit o mm	Diametro finale mm	Superficie deposito mm ²	Corrente media allo stazionario A	Densità di corrente A/mm ²
10	3500	-opaco, scuro, spugnoso con zone lucenti metalliche e voluminoso, flessibile -Precipitato scuro spugnoso compatto con zone lucenti	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si compattava riducendo il suo volume -Maneggiandolo si distacca in parte dalla mina	lontano dai due elettrodi	in soluzione	8	1.319	33.13	$3.2452 \cdot 10^{-3}$	97.95
15	4200	-Globulare metallico, non voluminoso -Precipitato spugnoso con superficie globulare lucente non compatto	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si distacca in parte -Maneggiandolo si decompone	lontano dai due elettrodi	in soluzione	9	0.9977	29.062	$2.7707 \cdot 10^{-3}$	95.33
32	1000	globulare lucente metallico -Precipitato lucente	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si distacca in parte -Maneggiandolo si decompone	lontano dai due elettrodi	in soluzione	10	1.235	38.779	$3.9096 \cdot 10^{-3}$	100.82
50	500	globulare lucente metallico -Precipitato globulare lucente	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si distacca in parte -Maneggiandolo si decompone	lontano dai due elettrodi	in soluzione	9	1.1	31.09	$3.4625 \cdot 10^{-3}$	111.37

Figura 51

Dati globali prove di deposizione effetto velocità trasversale con substrato dendritico
soluzione 0.160 gr/l

Velocità di rotazione ω rpm	Tempo raggiungimento stazionario sec	Morfologia deposito	Stabilità deposito	Posizione elettrodo	Metodo misurazione diametro	Lunghezza deposito o mm	Diametro finale mm	Superficie deposito mm^2	Corrente media allo stazionario A	Densità di corrente A/m^2
2.5	150	-opaco, scuro, spugnoso e fragile -Precipitato scuro spugnoso compatto	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si compattava riducendo il suo volume -Maneggiandolo si distacca	lontano dai due elettrodi	In soluzione	10	1.870	58.94	$0.34 \cdot 10^{-3}$	18.2
5.66	1000	-opaco, scuro, spugnoso e fragile -Precipitato scuro spugnoso compatto	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si compattava riducendo il suo volume -Maneggiandolo si distacca in parte dalla mina	lontano dai due elettrodi	In soluzione	9	1.199	33.88	$0.328 \cdot 10^{-3}$	14.01
10	500	-opaco, scuro, spugnoso e voluminoso, flessibile -Precipitato scuro spugnoso compatto	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si compattava riducendo il suo volume -Maneggiandolo si distacca in parte dalla mina	lontano dai due elettrodi	In soluzione	11	1.320	45.59	$0.488 \cdot 10^{-3}$	22.2
13.05	200	-opaco, scuro, spugnoso e fragile -Precipitato scuro spugnoso compatto	-Non si distacca durante la prova -Durante l'estrazione si compattava riducendo il suo volume -Maneggiandolo si distacca in parte dalla mina	lontano dai due elettrodi	In soluzione	10	1.271	39.91	$0.502 \cdot 10^{-3}$	22.48

Figura 52

BIBLIOGRAFIA

- [1] Wei W.Y., Lee C., Chen H.J. (1994) *Modeling and Analysis of the Cementation Process on a Rotating Disk* - Langmuir Vol.10 N.6.
- [2] Alemany C., Aurousseau M., Lapique F. Ozil P. (2002) *Cementation and corrosion at RDE: Changes in flow and transfer phenomena induced by surface roughness* -Journal of Applied Elettrochemistry N.32.
- [3] Domnez Bunyamin, Sevim Faith, Sarac Hanifi (1999) *A kinetict study of the cementatione of copper from sulphate solutions onto a rotating aluminum disk* -Hydrometallurgy N.53.
- [4] El-Batouti Mervette (2004) *Removal of copper metal by cementation using rotating iron cylinder* -Journal of Colloid and Interface Science N.283.
- [5] Demirkiran Nizamettin, Ekmekyapar Ahmet, Kunkul Asim, Baysar Ahmet (2006) *A kinetict study of copper cementation with zink in acqueous solution* -International journal of mineral processing
- [6] Gabe D. R. (1974) *The rotating ciylinder electrode* - Journal of applied electrochemistry N.4.
- [7] Popov K.I., Djukic M., Pavlovic M.G., Maskimovic M. D. (1978) *The critical overpotential for copper dendrite formation* - Journal of applied electrochemistry N.9.
- [8] Low John C.T., Ponce de Leon carlos, Walsh Frank (2005) *The rotating Cylinder Electrode (Rce) and its Application to the electrodeposition of Metals* - Aust. J. Chem N.58.
- [9] Nikolic N.D., Popov K.I., Pavlovic Lj. J., PAVlovic M.G. (2005) *The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits. I. The concept of effective overpotential* - Journal of applied electrochemistry N.588.
- [10] Nikolic N.D., Popov K.I., Pavlovic Lj. J., Pavlovic M.G.(2006) *Morphologies of copper deposits obtained by the electrodeposition at high overpotentials* - Sourfaces e Coatings technology N. 201.
- [11] Nikolic N.D., Popov K.I., Pavlovic Lj. J., Pvlovic M.G. (2007) *Determination of critical conditions for the formation of electrodeposited Copper structures suitable for electrodes in electrochemical devices* - Sensors N.7.
- [12] Nikolic N.D., Popov K.I., Krstic S.B., Pavlovic Lj. J., Pavlovic M.G. (2008) *Influence equilibrium in the CuSO₄-H₂SO₄-H₂O system on the formation of irregular electrodeposits of copper* - Chemical Engineering Science N.63.
- [13] Nikolic N.D., Popov K.I., Brancovic G. Pavlovic M.G. (2008) *The effect of hydrogen co-deposition on the morphology of copper electrodeposits. II. Correlation between the properties of elecctrolytic solutions and the quantity of envolved hydrogen* - Journal of Electroanalytical chemistry N. 621.
- [14] Nikolic N.D. (2010) *fundamental aspects of copper electrodeposition in the hydrogen co-deposition range*

- [15] Goldstein R.J., Cho H.H. (1995) *A Review of Mass Transfer Measurements Using Naphthalene Sublimation* - Experimental Thermal and fluid Science N. 10 pg 416-434
- [16] Inì Girolamo (2006) *Recupero di zinco da polveri derivanti dalla produzione di ottoni* - Tesi di Laurea - Università di Pisa
- [17] Hudson J.L., Tsotsis T.T (1994) *Electrochemical reaction dynamics: a review* - Chemical Engineering Science vol. 49 N. 10 pg 1493-1572. (pgg. 1534-1546)
- [18] Kawnynski, A. L., Przasnyski, M. and Baranowski, B. (1984) *Chaotic and periodic current oscillations at constant voltage conditions in the system $\text{Cu}_s/\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}$* - J. electroanal. Chem. 179, 285